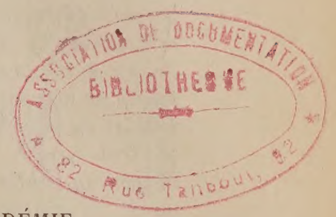
ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JUILLET 1955.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT



MEMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Ombellifères. Développement de l'embryon chez le* Seseli montanum *L.* Note (*) de M. RENÉ SOUÈGES.

Le *Seseli montanum*, qui, par les particularités de son calice surtout, se sépare du *Silaus pratensis*, obéit aux mêmes lois que cette dernière espèce dans la construction de son embryon. Chez le *Peucedanum austriacum* des caractères embryogéniques semblables ont été observés. Les Sésélinées et les Peucédanées se détacheraient ainsi nettement des autres tribus d'Ombellifères déja examinées à ce jour.

Dans la tribu des Sésélinées, Ombellifères parfaites haplozygiées, caractérisées par la section arrondie de leur diakène, on distingue deux groupes de plantes : d'une part celles qui possèdent un calice nettement développé, d'autre part celles chez lesquelles ce verticille est fort réduit, même nul, comme chez les *Silaus* dont une espèce, le *S. pratensis* Bess. (*S. flavescens* Bernh.), a fait dérnièrement l'objet de rigoureuses recherches embryogéniques ([1]). Celles-ci ont conduit à des résultats bien tranchés et ont permis de rapporter le *Silaus* à un type embryonomique déja défini, celui du *Polemonium cærulum* L. ([2]). Ces résultats pouvaient-ils être retrouvés chez les espèces du premier groupe des Sésélinées, par exemple chez le *Seseli montanum*, plante vivace de 20 - 60 cm de haut, bien représentative, dont le calice porte des dents courtes persistantes.

La figure 3 reproduit la tétrade proembryonnaire en C_2 qui se constitue par segmentation transversale des éléments *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) et qui comporte en série linéaire les quatre éléments *cc*, *cd*, *m*, et *ci*. La cellule *ca* se diviserait en règle générale avant sa sœur *cb* (*fig.* 2). L'élément supérieur de la tétrade se partage par une paroi oblique

(*) Séance du 11 juillet 1955.

([1]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1948.

([2]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1338; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 86, 1939, p. 289; *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., 1948, p. 89.

en deux cellules juxtaposées, l'une plus grande, *a*, occupe le sommet, l'autre plus petite *b*, se place quelque peu latéralement (*fig.* 4,6,9 à 12). Quelquefois la paroi de séparation apparaît verticale (*fig.* 8), parfois transversale; mais, dans ce dernier cas (*fig.* 7), le plan vertical optique du proembryon s'écarte d'un angle de 90° du plan des figures 5 et 6.



Fig. 1 à 33. — *Seseli montanum* L. — Les principaux stades du développement du proembryon. *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule-fille de *ca* ou partie cotylée *s. lato*; *a* et *b*, cellules-filles de *cc*; *e*, épiphyse; *cd*, cellule-fille inférieure de *ca* ou partie hypocotylée; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb*; *t*, cellule-fille supérieure de *cd* ou primordium de la tige hypocotylée; *r*, cellule-fille inférieure de *cd* ou primordium de la racine; *d*, cellule-fille supérieure de *m* ou primordium de la coiffe; *f*, cellule-fille inférieure de *m*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *os*, octants supérieurs; *oi*, octants inférieurs; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. G. = 300.

La cellule subterminale *cd* se partage, à son tour, tantôt par une paroi à direction verticale plus ou moins inclinée en deux éléments juxtaposés (*fig.* 9, 10, 11, 13, 14), tantôt par une cloison nettement transversale en deux éléments superposés, *t* et *r* (*fig.* 12). Pendant ce temps, les deux éléments inférieurs de la tétrade, *m* et *ci*, par segmentations tranversales, produisent quatre cellules superposées : *d* et *f* tirant origine de *m*, *n* et *n'* dérivant de *ci* (*fig.* 10, 11, 14). Au terme de ces divisions, le proembryon est octocellulaire et se montre composé de six étages dans le premier cas (*fig.* 10), de sept dans le deuxième (*fig.* 12). Toutes les formes qui apparaissent ultérieurement dérivent de l'un ou de l'autre de ces deux types de proembryons octocellulaires.

Les figures 13, 14, 15 montrent comment la cellule *a*, fille de *cc*, en se segmentant obliquement, isole une cellule terminale qui se comporte comme cellule épiphysaire. L'élément *b*, à peu près en même temps, prend une cloison plus ou moins voisine de la verticale pour engendrer deux cellules qui, avec les deux précédentes issues de *a*, prennent une disposition tétraédrique, et, par leur origine, correspondent à des octants supérieurs, *os* (*fig.* 18, 19, 22). Celle de ces quatre cellules, qui, occupant, le sommet, représente l'épiphyse, produit la tige épicotylée; les trois autres, inférieurement placées, engendrent la partie cotylée *s. stricto*, génératrice latéralement des deux cotylédons.

Dans les formes octocellulaires à six étages (*fig.* 10, 11), les deux cellules juxtaposées en *cd*, par divisions verticales méridiennes, donnent quatre cellules circumaxiales qui sont homologues d'octants inférieurs, *oi* (*fig.* 19). Dans ces cellules les parois de segmentation sont ensuite verticales (*fig.* 21), ou bien obliques (*fig.* 22 à droite, *fig.* 25, 30 et 32 à gauche), parfois nettement horizontales (*fig.* 23, 25 à droite). Peu après, tous les éléments issus de *cd* se trouvent partagés transversalement en deux étages *t* et *r*, rappelant ceux qui s'établissent dès le stade octocellulaire dans les formes à sept étages. A ces dernières se rattachent les proembryons figurés en 17, en 20, en 26, 27, 28, 30, peut-être 18); en 17, 20, 26, les deux éléments *t* et *r* se seraient divisés longitudinalement; ils auraient subi au niveau de *t*, de nouvelles segmentations longitudinales, d'abord en 27 et 30, puis en 28 et 31. Aux dépens de *t*, se constitue le primordium de la tige hypocotylée; aux dépens de *r*, le rudiment de la racine. Les formes que représentent les figures 30 à 33 sont très étroitement comparables à celles qui ont été dessinées en 22 et 23 dans la Note relative au *Silaus pratensis* (1954) ([1]). Les processus de division qui leur donnent naissance et les destinées de leurs parties constitutives sont exactement les mêmes.

Le blastomère *d* engendre la portion médiane de la coiffe. En 17, 20, 22, 26, il a produit deux, puis, en 19, 27, 32, quatre cellules circumaxiales, qui, se cloisonnant transversalement (*fig.* 29, 33), engendrent les deux premières assises de coiffe; celle du haut est composée des tout premiers éléments de la couche calyptrogène. Aux dépens des éléments inférieurs du proembryon octocellulaire, *f*, *n* et *n'*, se développe un suspenseur *s. stricto* qui offre parfois des variations assez singulières dans sa forme, ses dimensions et sa composition cellulaire (*fig.* 19, 23, 26, 29).

Il se dégage nettement de ces observations que les lois du développement embryonnaire, chez le *Seseli montanum* L., sont essentiellement les mêmes que celles qui ont été établies au sujet du *Silaus pratensis* Bess. et du *Peucedanum austriacum* Koch ([3]). Les trois espèces appartiennent à deux tribus fort voisines, les deux premières aux Sésélinées, la troisième aux Peucédanées; on voit que les différences purement organographiques qui servent à les distinguer n'ont pas de répercussion sur leurs processus embryogéniques. Ces processus sont ceux qui ont servi à définir antérieurement le type embryonomique du *Polemonium cæruleum* L., type qui se rattache au mégarchétype V, dans la première période et le cinquième groupe du système embryogénique. Au même mégarchétype appartient le type de l'*Hyoscyamus niger* L., au même groupe le type du *Myosotis hispida* Schlecht. Les relations des Ombellifères, de la sorte, avec les plantes gamopétales de l'alliance des Polémoniales ou Solanales se trouvent confirmées pleinement ([4]). Restent à déterminer l'étendue de ces rapports et tous autres liens de parenté que peuvent offrir les nombreux représentants de la famille qui en compte plus de 2 000 répartis dans 160 genres environ et qui jusqu'ici s'est montrée profondément hétérogène dans ses affinités.

A l'heure actuelle, les quelques espèces qui ont été sérieusement examinées s'apparentent à trois archétypes : 1° celui du *Viola tricolor* L., du mégarché-

---

([3]) R. Souèges, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1327.

([4]) *Voir* R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., 1948, p. 53, 75, 84, 87; 4e fasc. 1951, p. 54.

type III, dans le deuxième groupe, type auquel sembleraient se rattacher les Ombellifères dites imparfaites, les Saniculées par exemple; 2° celui du *Polemonium cæruleum* L., du mégarchétype V dans le cinquième groupe, duquel dépendraient les Sésélinées et les Peucédanées; 3° celui du *Ligustrum ovalifolium* Hassk., du mégarchétype III dans le onzième groupe dont procéderaient les Amminées, les Caucalinées et les Laserpitiées. Ce n'est là qu'un cadre d'attente, rudimentaire, qui peut servir de base, pouvant être modifié, comporter de nombreuses subdivisions.

M. **Gaston Julia** présente à l'Académie deux livres récemment parus dans la *Collection des Cahiers scientifiques* qu'il dirige :

1° *Représentation conforme et transformations à intégrale de Dirichlet bornée*, par Mme Jacqueline Lelong-Ferrand;

2° *Introduction mathématique aux théories quantiques* (2e Partie), par M. Gaston Julia.

Il résume en quelques mots le contenu de ces deux Ouvrages.

M. **Paul Fourmarier** adresse en hommage à l'Académie l'Ouvrage intitulé : *Prodrome d'une description géologique de la Belgique*, publié à l'occasion de son soixante-quinzième anniversaire par la Société géologique de Belgique. Ce volume a été établi sous sa direction et avec sa participation, par une série de collaborateurs·

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Louis de Broglie** :

1° *La théorie du champ unifié d'Einstein et quelques-uns de ses développements*, par Marie-Antoinette Tonnelat. Préface d'André Lichnerowicz.

2° *Lavoisier, théoricien et expérimentateur*, par Maurice Daumas.

par M. **Raoul Combes** : *Les rongeurs domestiques nuisibles. Aperçu sur leur légende, leur histoire, leur vie, les dangers qu'ils représentent et les moyens de les combattre*, par J. Lhoste.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Une question controversée. Vauquelin fut-il membre de l'Académie des sciences ?*, par Maurice Bouvet, in *Revue d'histoire de la pharmacie*.

2° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte*. Série A, n[os] 206, 207, 208. Série D, n° 35.

3° Institut des Parcs nationaux du Congo belge. *Les Parcs nationaux du Congo belge*.

4° id. Exploration du Parc national Albert. *Mission G. F. de Witte* (1933-1935). Fasc. 84. *Mission J. de Heinzelin de Braucourt* (1950). Fasc. 1.

5° id. Exploration du Parc national de l'Upemba. *Mission G. F. de Witte, en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949). Fasc. 37, 39.

6° id. Exploration du Parc national de la Kagera. *Mission J. Lebrun* (1937-1938). Fasc. 2.

7° Pierre Monnet. *Phénomènes de toujours et conception d'aujourd'hui : La réaction en chaîne. — Une expérience de correction torrentielle donnerait-elle la clé du phénomène des transports solides par les eaux courantes ?*

8° *Nuclear power reactors. A Report to the U. S. Atomic Energy Commission, by the Nuclear power project staff of Foster Wheeler Corporation, New York, and Pioneer Service & Engineering Co, Chicago*. Vol. II.

9° Argonne National Laboratory. *Manual of special materials analytical Laboratory procedures*. Compiled by James H. Patterson.

10° *Festschrift der Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Wetsfalen zu Ehren des Herrn Ministerpräsidenten Karl Arnold, anlässlich des fünfjährigen Bestehens der Arbeitsgemeinschaft für Forschung am 4, Mai* 1955.

11° The Japan Society of Mechanical Engineers. The Japan Science Review. *Mechanical & Electrical Engineering*. Vol. I, n° 1.

ANALYSE LINÉAIRE. — *Sur une propriété des matrices doublement stochastiques*. Note (*) de M. **Claude Berge**, présentée par M. Louis de Broglie.

La propriété énoncée ici conduit à la généralisation d'un résultat de Hardy, Littlewood et Polyá [1] et de J. Karamata [2].

Nous désignerons par $P = ((p^i_j))$ une matrice carrée d'ordre n et doublement

---

(*) Séance du 11 juillet 1955.

[1] *Inequalities* (C. U. P.), p. 89.

[2] *Fonctions convexes symétriques* (*Pub. math. univ. Belgrade*, 1, 1932), p. 145.

stochastique, c'est-à-dire telle que

$$p^i_j \geq 0 \qquad (i \leq n,\ j \leq n),$$

$$\sum_{i=1}^{n} p^i_j = 1 \qquad (j \leq n),$$

$$\sum_{j=1}^{n} p^i_j = 1 \qquad (i \leq n).$$

Nous appelons matrice *doublement stochastique élémentaire* (d. s. e.) une matrice d. s. qui n'a que quatre coefficients non nuls et non égaux à 1.

THÉORÈME. — *Soit* $x \in R^n$, *et soit* P *une matrice d. s. d'ordre n; il existe des matrices d. s. e.* $\overline{P}_\alpha$, $\overline{P}_\beta$, ..., $\overline{P}_\gamma$ *telles que*

$$\overline{P}x = \overline{P}_\alpha, \overline{P}_\beta, \ldots, \overline{P}_\gamma x.$$

Le théorème étant vrai pour $n=2$, supposons-le vérifié pour 2, 3, ... $(n-1)$, et montrons qu'il est alors vérifié pour n. On sait [3] qu'une condition nécessaire et suffisante pour que $y = Px$ est que, après un changement convenable de coordonnées, on ait

$$x_1 \leq x_2 \leq \ldots \leq x_n,$$
$$y_1 \leq y_2 \leq \ldots \leq y_n,$$
$$x_1 + x_2 + \ldots + x_k \leq y_1 + y_2 + \ldots + y_k \qquad (k < n),$$
$$x_1 + x_2 + \ldots + x_n = y_1 + y_2 + \ldots + y_n.$$

On vérifie, comme dans le théorème de Hardy [4], qu'il existe un vecteur $x' = \overline{P}_1\ \overline{P}_2\ \ldots\ \overline{P}_\nu x$, tel que les inégalités précédentes soient vérifiées avec x', et que, en outre, on ait pour un indice $m(< n)$:

$$x'_1 + x'_2 + \ldots + x'_m = y_1 + y_2 + \ldots + y_m.$$

On peut donc écrire $Px = P_0 x'$, où $P_0 = P^m_0 \odot P^{n-m}_0$ est une matrice décomposable en deux matrices d. s. d'ordre m et $n - m$.

En supposant $m > 2$, on peut écrire

$$P^m_0 \overline{x}'^m = \overline{P}^m_i \overline{P}^m_j \ldots \overline{P}^m_q \overline{x}'^m.$$

D'où

$$Px = P_0 x' = P^n_0 \odot P^{n-m}_0 x' = (\overline{P}^m_i \odot I^{n-m})(\overline{P}^m_j \odot I^{n-m}) \ldots (\overline{P}^m_q \odot P^{n-m}_0) x'.$$

Comme on a supposé que $(P^m_q \odot P^{n-m}_0)x' = \overline{P}_\alpha \overline{P}_\beta \ldots \overline{P}_\lambda x'$, le théorème est bien démontré.

---

(3) *Cf.* A. OSTROWSKI, *J. Math. pures et appl.*, 31, 1952, p. 260.

(4) *Cf.* HARDY, LITTLEWOOD et POLYÁ, *op cit.*, p. 45.

CONSÉQUENCE FONDAMENTALE. — *Si* x, $y = Px \in R^n$, *et si* $\Phi(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \Phi(x)$ *est une fonction symétrique convexe dans* R^n, *on a*

$$\Phi(y_1, y_2, \ldots, y_n) \leqq \Phi(x_1, x_2, \ldots, x_n).$$

En effet, on peut écrire $y = \overline{P}_1 \overline{P}_2 \ldots \overline{P}_k x$ où $\overline{P}_1, \overline{P}_2, \ldots, P_k$ sont des matrices d. s. e.; si $z = \overline{P}x$, où $\overline{P}$ est une matrice d. s. e., dont les coefficients non nuls et non égaux à 1 sont p et q, on a

$$\begin{aligned}\Phi(z) &= \Phi(x_1, x_2, \ldots, px_i + qx_j, x_{i+1}, \ldots, px_j + qx_i, x_{j+1}, \ldots, x_n)\\ &\leqq p\Phi(x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_j, \ldots, x_n) + q\Phi(x_1, \ldots, x_j, \ldots, x_i, \ldots, x_n) = \Phi(x).\end{aligned}$$

On a donc bien l'inégalité annoncée.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur un théorème fondamental de M. Milloux.*

Note (*) de M. **King-Lai Hiong**, présentée par M. Paul Montel.

Un théorème donné par M. Milloux sous certaines conditions restrictives est démontré dans toute sa généralité avec une amélioration souhaitable pour l'inégalité qui s'y rattache, et une extension a été obtenue.

1. Soient $f(x)$, une fonction méromorphe dans un domaine D comprenant l'origine; $\alpha_i(x)\,(i = 0, 1, \ldots, l)$, $l + 1$ fonctions holomorphes dans D, dont $\alpha_l \not\equiv 0$ et l'on pose $f_l = \sum_{i=0}^{l} \alpha_i f^{(i)}$. Après avoir établi l'inégalité fondamentale

$$\text{(1)}\qquad T(r, f) < (l+1)N(r, f) + N\left(r, \frac{1}{f}\right) + N\left(r, \frac{1}{f_l - 1}\right) + S(r),$$

M. Milloux dit que, dans le cas où $\alpha_0 \not\equiv 0$, si l'on suppose que les $\alpha_i\,(i = 1, \ldots, l)$ ne s'annulent pas et $a\alpha_0 - b \not\equiv 0$, on peut remplacer dans (1) les deux derniers indices de densité par ceux relatifs aux zéros de $f - a$ et aux zéros de $f_l - b\,(b \not\equiv 0)$ (1). Nous cherchons à supprimer ces conditions restrictives et à réduire à 1 le coefficient de $N(r, f)$ (2). La méthode que nous utiliserons diffère de celle indiquée par M. Milloux en ce que nous ne recourons pas à la transformation au cas où $a = 0$ et $b = 1$.

2. Partant d'une identité de M. R. Nevanlinna, nous démontrons d'une façon simple que si $f(0) \not\equiv 0, 1, \infty$ et $f'(0) \not\equiv 0$, on a l'inégalité précise

$$\text{(2)}\qquad T(r, f) < N(r, f) + N\left(r, \frac{1}{f}\right) + N\left(r, \frac{1}{f-1}\right) - \left(N_1(r, f) + N\left(r, \frac{1}{f'}\right)\right) + S(r, f),$$

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) MILLOUX, *Actual. Scient. et Ind.*, n° 888, 1940.

(2) Pour le cas où $\alpha_0 = 0$ et le cas où $\alpha_0 \not\equiv 0$ mais $a = 0$ et $b = 1$, cette réduction a été faite dans un Mémoire en cours de publication (*Bull. Sc. Math.*).

avec $N_1(r, f) = 2N(r, f) - N(r, f')$ et

$$(3)\quad S(r, f) = 42 + 2\overset{+}{\log}|f(0)| + \log\left|\frac{1}{f'(0)}\right| + 2\overset{+}{\log}\frac{1}{\rho} + 4\log\frac{\rho}{r} + 6\log\frac{\rho}{\rho - r} + 8\overset{+}{\log}T(\rho, f)$$

pourvu que le cercle $|x| = \rho$ soit dans D.

Prenons ensuite comme fonction auxiliaire $\Psi(x)$ holomorphe dans D, qui ne s'annule pas identiquement. $g(x)$ étant une fonction méromorphe dans D, l'inégalité (2) appliquée à g/Ψ donne la suivante

$$(4)\quad T(r, g) < N(r, g) + N\left(r, \frac{1}{g}\right) + N\left(r, \frac{1}{g - \Psi}\right) - N_1(r, g) + m(r, \rho, \Psi) + S(r, g, \Psi)$$

avec $m(r, \rho, \Psi) = 3m(r, \Psi) + 8\overset{+}{\log}m(\rho, \Psi)$ et

$$(5)\quad \begin{aligned} S(r, g, \Psi) = 74 &+ 3\overset{+}{\log}\left|\frac{1}{\Psi(0)}\right| + 2\overset{+}{\log}|g(0)| \\ &+ \log\left|\frac{1}{\Psi(0)g'(0) - \Psi'(0)g(0)}\right| + 2\overset{+}{\log}\frac{\rho}{1} + 4\log\frac{\rho}{r} \\ &+ 6\log\frac{\rho}{\rho - r} + 8\overset{+}{\log}T(\rho, g), \end{aligned}$$

à condition que $g(0) \neq 0, \infty, \Psi(0)$; $\Psi(0) \neq 0$; et $\Psi(0)g'(0) - \Psi'(0)g(0) \neq 0$.

3. Soient une fonction méromorphe dans D; posons $F_l = \sum_{i=0}^{l} \alpha_i F^{(i)}$ et appliquons l'inégalité (4) à F_l. A l'aide de ce que nous avons prouvé sur les indices [Mém. cité ([2])], nous obtenons l'énoncé : *Si* $F(0) \neq 0, \infty$; $F_l(0) \neq 0, \Psi(0)$; $\Psi(0) \neq 0$; *et* $\Psi(0)F'_l(0) - \Psi'(0)F_l(0) \neq 0$, *on a pour* $r < \rho$ *l'inégalité*

$$(6)\quad T(r, F) < N(r, F) + N\left(r, \frac{1}{F}\right) + N\left(r, \frac{1}{F_l - \Psi}\right) - N_1(r, F) + m(r, \rho, \Psi) + S_l(r, F, \Psi)$$

où, en posant $D(x) = \Psi(x)F'_l(x) - \Psi'(x)F_l(x)$,

$$m(r, \rho, \Psi) = \sum_{i=0}^{l} m(r, \alpha_i) + 3m(r, \Psi) + 8\sum_{i=0}^{l}\overset{+}{\log}m(\rho, \alpha_i) + 8\overset{+}{\log}m(\rho, \Psi),$$

$$(7)\quad \begin{aligned} S_l(r, F, \Psi) = A_l &+ 3\overset{+}{\log}\left|\frac{1}{\Psi(0)}\right| + \overset{+}{\log}|F(0)| \\ &+ \overset{+}{\log}|F_l(0)| + \overset{+}{\log}\left|\frac{1}{F_l(0)}\right| + \log\left|\frac{1}{D(0)}\right| + B_l\overset{+}{\log}\frac{1}{r} \\ &+ B'_l\log\frac{\rho}{r} + B''_l\log\frac{\rho}{\rho - r} + C_l\overset{+}{\log}T(\rho, F) \end{aligned}$$

$A_l, B_l, \ldots, C_l$ *étant des nombres qui ne dépendent que de l. Le cercle* $|x| = \rho$ *doit se trouver bien entendu dans* D.

4. Revenons à la fonction f; soient deux nombres finis a et b avec $b \neq 0$. Appliquons l'inégalité (6) à $f - a$ et prenons $\Psi = b - a\alpha_0$, ce qui est toujours possible puisque $\Psi \not\equiv 0$ et $b \neq 0$. Nous parvenons ainsi à établir le

THÉORÈME I. — *Les fonctions f, α_i et f_l étant définies comme au § 1, soient deux nombres finis a et b avec $b \neq 0$, tels que les distances sphériques $|\infty, a|$ et $|\infty, b|$ soient au moins égales à $\delta > 0$. On suppose que $f(0) \neq a, \infty$; $f_l(0) \neq a\alpha_0(0), b$; et $\Delta(0) \neq 0$ avec*

$$\Delta(x) = (b - a\alpha_0)(f'_l - a\alpha_0) + a\alpha'_0(f_l - a\alpha_0);$$

et puis $b - a\alpha_0(0) \neq 0$. Alors, on a, pour $r < \rho$, l'inégalité

$$\text{(8)} \quad T(r, f) < N(r, f) + N\left(r, \frac{1}{f-a}\right) + N\left(r, \frac{1}{f_l - b}\right) - N_1(r, f) + M(r, \rho) + S_l(r)$$

avec

$$\text{(9)} \quad M(r, \rho) = 6 \overset{+}{\log} M(r, \alpha_0) + \sum_{i=1}^{l} \overset{+}{\log} M(r, \alpha_i) + 16 \overset{+}{\log}\, \overset{+}{\log} M(\rho, \alpha_0) + 8 \sum_{i=1}^{l} \overset{+}{\log}\, \overset{+}{\log} M(\rho, \alpha_i),$$

$$\begin{aligned}\text{(10)} \quad S_l(r) = {} & \bar{A}_l + 10 \log \frac{1}{\delta} + \overset{+}{\log} |\alpha_0(0)| + 3 \overset{+}{\log} \left| \frac{1}{b - a\alpha_0(0)} \right| + \overset{+}{\log} |f(0)| \\ & + \overset{+}{\log} |f_l(0)| + \overset{+}{\log} \left| \frac{1}{f_l(0) - a\alpha_0(0)} \right| + \log \left| \frac{1}{\Delta(0)} \right| + \bar{B}_l \overset{+}{\log} \frac{1}{r} \\ & + \bar{B}'_l \log \frac{\rho}{r} + \bar{B}''_l \log \frac{\rho}{\rho - r} + \bar{C}_l \overset{+}{\log} T(\rho, f)\end{aligned}$$

à condition que le cercle $|x| = \rho$ soit compris dans D.

5. Pour obtenir une extension, soient deux fonctions holomorphes dans D $\varphi(x)$ et $\psi(x)$, dont ψ ne s'annule pas identiquement. On considère f, α_i, et f_l, et l'on pose $\varphi_l = \sum_{i=0}^{l} \alpha_i \varphi^{(i)}$. En appliquant l'inégalité (6) à $f - \varphi$, on obtient le

THÉORÈME II. — *On considère les fonctions f, α_i, f_l ainsi que φ, ψ et φ_l définies précédemment, et l'on suppose que ψ ne soit pas identique à φ_l. Si $f(0) \neq \varphi(0), \infty$; $f_l(0) \neq \psi_l(0), \psi(0)$; et $\Delta^*(0) \neq 0$ avec*

$$\Delta^*(x) = (\psi - \varphi_2)(f'_l - \varphi'_l) - (\psi' - \varphi'_l)(f_l - \varphi_l),$$

et puis $\psi(0) \neq \varphi_l(0)$, on a, pour $r < \rho$, l'inégalité

$$\text{(11)} \quad T(r, f) < N(r, f) + N\left(r, \frac{1}{f - \varphi}\right) + N\left(r, \frac{1}{f_l - \psi}\right) - N_1(r, f) + M^*(r, \rho) + S^*_l(r)$$

pourvu que le cercle $|x| = \rho$ soit situé dans D. *$M^*(r, \rho)$ est une expression analogue à (9) et dépendant des modules maxima des fonctions α_i, φ et ψ pour $|x| = r$ et $|x| = \rho$; et $S^*_l(r)$ est une expression analogue à (10).*

Remarque. — Les restrictions relatives à l'origine dans chacun des théorèmes peuvent être levées par un procédé connu.

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Propriétés arithmo-géométriques des ovales.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Communication fait suite à trois Notes sur les ovales et les ovoïdes en géométrie des nombres [1].

Définitions. — Les mêmes que dans les Notes précédentes. En plus nous appelons *noyau* d'un ovale la région du plan qui lui est commune avec son symétrique par rapport au centre de gravité.

Théorème 1. — *Si un ovale n'a que trois diamètres principaux, l'aire du noyau est supérieure ou égale aux* 2/3 *de son aire. La limite n'est atteinte que pour les triangles* [2].

Soient AB, A′B′, A″B″ les trois diamètres principaux, 2S l'aire du noyau, a, b, c les aires des trois parties de l'ovale qui dépassent le noyau, dont elles sont séparées par les arcs AA′, A″B, B′B″ de l'ovale symétrique. Le lemme 1 de la Note I, appliqué aux trois diamètres, permet d'écrire

$$S+b+c<\frac{5}{4}(S+a),\qquad S+c+a<\frac{5}{4}(S+b),\qquad S+a+b<\frac{5}{4}(S+c).$$

Par addition on en déduit que $a+b+c<S$.

Pour un triangle les signes d'inégalité sont remplacés par le signe d'égalité.

Théorème 2. — *Tout quadrilatère convexe, autre qu'un parallélogramme, a juste trois diamètres principaux.*

Comme tout ovale, il en a au moins trois (Note I, lemme 3). Il suffit donc de montrer qu'il en a trois au plus.

Trois diamètres principaux ont six extrémités. Il existe donc un côté du quadrilatère ABCD, soit AB, qui porte deux de ces extrémités M, N. Leurs symétriques M′, N′ par rapport au centre de gravité du quadrilatère ne peuvent se trouver sur un même côté, car il serait parallèle à AB et ABCD serait un trapèze à centre de gravité équidistant des deux bases, c'est-à-dire un parallélogramme.

Supposons d'abord que M′ *soit sur* CD *et* N′ *sur* AD. Sur AB il ne peut y avoir une extrémité P d'un troisième diamètre principal, car M′, N′, P′ seraient situés sur une même parallèle à AB, qui couperait le contour du quadrilatère en trois points. Les segments DM′, DN′ ne peuvent porter P, car P′ serait sur le segment MN et donc sur AB. Il s'ensuit que tout diamètre principal autre

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) Note I, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 483; Note II, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 583; Note III, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 935.

(2) La restriction « n'a que trois diamètres principaux » est très probablement superflue.

que MM′, NN′ a une extrémité sur AN′. S'il existait plus de trois diamètres principaux, un côté AD porterait donc trois de leurs extrémités, ce qui, on vient de le voir, est impossible.

Supposons à présent que M′ *soit sur* CB, N′ étant encore sur AD. AB ne pouvant porter trois extrémités, P est sur AD et P′ sur BC. Ces côtés ne peuvent porter une troisième extrémité : il n'y a que trois diamètres principaux.

Théorème 3. — *Si chaque partie qui dépasse le noyau d'un polygone convexe ne s'appuie sur son contour que par deux segments de droite, l'aire du noyau est supérieure aux 2/3 de son aire.* (*La limite est atteinte pour les triangles.*)

Soit G le centre de gravité du polygone. Une partie $\mathfrak{P}$ qui dépasse le noyau s'appuie sur le contour du polygone par deux segments AB, AC et sur le noyau par une ligne brisée BC. GA coupe cette dernière en D et le contour du polygone en D′, symétrique de D par rapport à G. D'après le théorème 1 de la Note I, GA $<$ GD. L'aire du quadrilatère GBDC est donc supérieure à celle du quadrilatère ABDC, qui est supérieure ou égale à celle de $\mathfrak{P}$.

On en conclut que la moitié de l'aire du noyau est supérieure à l'aire totale des parties qui le dépassent.

Théorème. 4. — *Si un ovale, centré à l'origine* G *d'un réseau, n'a que trois diamètres principaux et que son aire est supérieure à* 6, *il renferme deux points entiers symétriques par rapport à* G ([3]). *La limite* 6 *peut être atteinte par certains triangles.* (Ainsi celui de sommets (2, 0), (0, —2), (—2, +2), centré à l'origine et d'aire 6, ne contient pas de couple de points entiers *symétriques.*)

Le noyau est un ovale, qui a l'origine pour centre de symétrie. Son aire est supérieure à $2/3 . 6 = 4$ (théorème 1). D'après le théorème de Minkowski, il renferme donc deux points entiers symétriques par rapport à G.

Théorème 5. — *Tout quadrilatère convexe, centré à l'origine* G *d'un réseau et d'aire supérieure à* 6, *renferme deux points entiers symétriques par rapport à* G.

Cela résulte immédiatement des théorèmes 2 et 4, ou, si le quadrilatère est un parallélogramme, du théorème de Minkowski.

Théorème 6. — *Si l'aire d'un polygone convexe, centré à l'origine* G *d'un réseau, est supérieure à* 6 *et que chaque partie qui dépasse son noyau ne s'appuie sur son contour que par deux segments de droite, il renferme deux points entiers symétriques par rapport à* G. La limite 6 peut être atteinte par certains triangles.

Le théorème de Minkowski s'applique à son noyau, dont l'aire est supérieure à 4 (théorème 3).

Théorème 7. — *Si un ovale, centré à l'origine* G *d'un réseau et d'aire supérieure à* 4,5, *ne renferme que deux points entiers autres que* G, *ils sont symétriques par rapport à* G.

([3]) La restriction « n'a que trois diamètres principaux » est sans doute inutile.

Soient P_1, P_2 ces deux points. Si P_1 est dans le noyau, son symétrique P'_1 par rapport à G est entier et intérieur à l'ovale : P_2 coïncide avec P'_1.

Sinon, P_1 est situé entre deux arcs de mêmes extrémités A, A', découpés dans les contours de l'ovale O et de son symétrique O' par rapport à G par deux diamètres principaux consécutifs $\overrightarrow{BA}$, $\overrightarrow{B'A'}$ (ou P_1 est sur l'arc AA' de O'). Pour fixer les idées, nous supposons A' à droite de $\overrightarrow{BA}$. Les tangentes en A à O' et en B à O étant parallèles, les tangentes en A et en B à O se coupent à gauche de $\overrightarrow{BA}$ ou sont parallèles. O renferme donc un point entier à gauche de $\overrightarrow{BA}$ (Note I, démonstration du théorème fondamental). De même O renferme un point entier à droite de $\overrightarrow{B'A'}$. P_2 se trouve donc dans le secteur BGB' de O et par suite dans le noyau. Son symétrique P'_2 par rapport à G, point entier intérieur au noyau, ne peut coïncider avec P_1.

Remarque. — Si l'ovale renferme plus de deux points entiers, il peut ne pas contenir de couple symétrique (c'est le cas du triangle envisagé au théorème 4). Si l'ovale ne renferme que deux points entiers, mais que son aire est inférieure à 4,5, ils peuvent être asymétriques [4].

AÉRODYNAMIQUE SUPERSONIQUE. — *Sur la résolution de l'équation régissant, en seconde approximation, les écoulements d'un fluide autour d'obstacles tridimensionnels.* Note de MM. **Maurice Fenain** et **Paul Germain**, présentée par M. Maurice Roy.

En théorie « linéaire », l'étude des écoulements supersoniques autour d'obstacles à bord d'attaque subsonique conduit à une équation de Laplace. En seconde approximation, on a une équation de Poisson dont il n'avait pas encore été donné de solution explicite dans le cas de trois dimensions. Nous résolvons ici, par un procédé qui se généralise, le cas de l'aile delta symétrique sans incidence, à profils en coin.

1. On désigne par x_1, x_2, x_3, les coordonnées trirectangulaires d'un point de l'espace, par $\Phi = U_0 x_1 + \varphi$ le potentiel des vitesses et par M_0 le nombre de Mach à l'infini amont où le vecteur vitesse, de module U_0 pris comme unité, est parallèle à l'axe des x_1.

φ, potentiel de perturbation, est développable en fonction d'un paramètre petit (l'épaisseur par ex.) et les dérivées des termes $\varphi^{(n)}$, d'ordre n, sont du même ordre que ces termes.

Si l'on note u, v, w les dérivées de φ par rapport à x_1, x_2, x_3 respectivement, toute décomposition de φ entraîne une décomposition de u, v, w, en termes repérés par les mêmes indices.

---

(4) En partant du triangle de sommets A(—1, 1), B(1, 0), C(0,—1), il est facile de construire un trapèze isocèle, centré à l'origine G et d'aire légèrement supérieure à 1,5 qui renferme B, C, G comme seuls points entiers.

$\varphi^{(1)}$ et $\varphi^{(2)}$ satisfont aux équations

$$(1)\qquad L[\varphi^{(1)}] = \varphi^{(1)}_{x_2^2} + \varphi^{(1)}_{x_3^2} - \beta^2 \varphi^{(1)}_{x_1^2} = 0 \qquad (\beta^2 = M_0^2 - 1),$$

$$(2)\qquad L[\varphi^{(2)}] = M_0^2 [\{1 + 2^{-1}(\gamma - 1) M_0^2\} (u^{(1)})^2 + (v^{(1)})^2 + (w^{(1)})^2]_{x_1} \qquad \left(\gamma = \frac{C_p}{C_v}\right).$$

Les données aux limites, traduisant les conditions de glissement le long de l'obstacle et les conditions de choc, sont reportées respectivement sur le plan de symétrie de l'aile ($x_3 = 0$) et sur le cône de Mach (Γ) [conditions de Lighthill (¹)].

2. On pose

$$x_1 = \beta r (1 + \rho^2)(2\rho)^{-1}, \qquad x_2 = r\cos\theta, \qquad x_3 = r\sin\theta.$$

L'écoulement est supposé conique; les fonctions u, v, w, indépendantes de r, sont choisies comme inconnues de préférence à φ.

On se place dans le plan $z = x + iy = 2\rho e^{i\theta}(1 + \rho^2 e^{2i\theta})^{-1}$ où l'obstacle est schématisé par la coupure $(-k, +k)$ $(k < 1)$ et (Γ) par les coupures $(-\infty, -1)$, $(1, +\infty)$.

En introduisant la variable conjuguée $\bar{z}$, le système

$$L(\varphi) = Fr^{-1}, \qquad v_{x_1} = u_{x_2}, \qquad w_{x_1} = u_{x_3}, \qquad v_{x_3} = w_{x_2}$$

est remplacé par les relations de compatibilité

$$(3)\qquad \begin{cases} 2\zeta\beta u_z = -2z\zeta v_z + iF\sin\theta = 2izw_z - \zeta^{-1}F\cos\theta \\ 2\bar{\zeta}\beta u_{\bar{z}} = -2\bar{z}\bar{\zeta}v_{\bar{z}} - iF\sin\theta = -2i\bar{z}w_{\bar{z}} - \bar{\zeta}^{-1}F\cos\theta \end{cases} \qquad (\zeta = \sqrt{1 - z^2}).$$

3. On considère l'obstacle défini par $x_3 = \pm\alpha[x_1 - |x_2|\cot\mathrm{g}\,\gamma]$, $(|x_2| < x_1 \mathrm{tg}\,\gamma)$.

On note, d'une manière générale, $\mathcal{U}(z) = U + iU'$.

En première approximation, les équations (3) où $F = 0$ et les conditions aux limites sont satisfaites par

$$\beta u^{(1)} = 2\alpha\pi^{-1}U, \qquad v^{(1)} = 2\alpha\pi^{-1}V, \qquad w^{(1)} = 2\alpha\pi^{-1}W'$$

avec

$$\mathcal{U} = \frac{k}{2k'}\log\left|\frac{\zeta - k'}{\zeta + k'}\right|, \qquad \mathcal{V} = \frac{1}{2k'}\log\left|\frac{k\zeta + zk'}{k\zeta - zk'}\right| + \frac{i\pi}{2k'}, \qquad \mathcal{W} = \frac{1}{2}\log\left|\frac{z - k}{z + k}\right|,$$
$$(k = \beta\,\mathrm{tg}\,\gamma,\ k' = \sqrt{1 - k^2}).$$

En seconde approximation $F \neq 0$. A partir de (3) on écrit trois équations de Poisson de la forme $u^{(2)}_{z\bar{z}} = \mathcal{A}(z, \bar{z})$, dont les solutions n'apparaissent pas naturellement. Toutefois, si l'on pose

$$\varphi^{(2)} = (\gamma + 1) M_0^4 2^{-1}\beta^{-3}[\varphi^* - (2\beta)^{-1}x_1(\beta u^{(1)})^2] + M_0^2 u^{(1)}\varphi^{(1)},$$

(2) est remplacé par

$$(2')\qquad L(\varphi^*) = (2\beta)^{-1}x_1 L[(\beta u^{(1)})^2].$$

(¹) *The Philosophical Magazine*, 40, n° 311, décembre 1949.

Les équations en $u^\star$, $v^\star$, $w^\star$, prennent la forme $u^\star_{z\bar{z}} = \sum \mathcal{B}_z(z)\mathcal{C}_{\bar{z}}(\bar{z})$ et admettent des solutions particulières évidentes.

On doit avoir, sur $(-k, +k)$,

$$w^\star = -4\alpha^2\beta^4\pi^{-1}(\gamma+1)^{-1}\mathrm{M}_0^{-4}\left[\mathrm{U} + k^{-1}|\mathrm{V}| - (k+|x|)^{-1}\sqrt{1-x^2}\right],$$

et, sur (Γ),

$$3u^\star = -4\alpha^2 k^2\pi^{-2}x^4(k^2-x^2)^{-2}, \qquad v^\star = -x^{-1}\beta u^\star, \qquad w^\star = -\sqrt{1-x^{-2}}\,\beta u^\star.$$

Des considérations de parité, d'uniformité et de simplicité pour les données aux limites nous conduisent à satisfaire aux équations en $u^\star$, $v^\star$, $w^\star$ par

$$\pi^2\alpha^{-2}\beta\tilde{u} = -2\mathrm{U}^2 + k^4k'^{-2}\mathrm{M}^2 + k^2k'^{-2}\mathrm{N}^2 - k^4\mathrm{Q}'^2 - k^6\mathrm{P}'^2 - 2k^2\mathrm{F},$$
$$\pi^2\alpha^{-2}\tilde{v} = 2k^4\mathrm{P}'\mathrm{Q}' - 4\mathrm{UV} - 2k^2k'^{-2}\mathrm{NM} + 2k^2\mathrm{H},$$
$$\pi^2\alpha^{-2}\tilde{w} = -4\mathrm{UW}' - 2k^4\mathrm{MP}' + 2k^2\mathrm{NQ}' - 2k^2\mathrm{G};$$

où

$$\mathcal{P} = (k^2-z^2)^{-1}; \qquad \mathcal{M} = z\zeta\mathcal{P} - k^{-1}\mathcal{V}; \qquad \mathcal{N} = k^2\zeta\mathcal{P} + (2-k^2)k^{-1}\mathcal{U};$$
$$\mathcal{Q} = z\mathcal{P} + k^{-1}\zeta\mathcal{V}; \qquad \mathcal{H} = 2z^3\mathcal{P}^2; \qquad \mathcal{G} = \zeta\mathcal{H}; \qquad \mathcal{F} = z\mathcal{H}.$$

Ces solutions particulières répondent au système (3) ainsi qu'aux conditions aux limites pour $k < |x| < \infty$.

On est ramené à la détermination des fonctions harmoniques $\hat{u} = u^\star - \tilde{u}$, $\hat{v} = v^\star - \tilde{v}$, $\hat{w} = w^\star - \tilde{w}$ satisfaisant à (3) où $\mathrm{F} = 0$, et telles que $\hat{w}$ prenne des valeurs données sur $(-k, +k)$ et s'annule pour $|x| > k$. Ce problème de Dirichlet a été résolu explicitement.

4. Nous avons formé, pour les équations de Poisson, des solutions simples, compatibles et répondant aux données aux limites, mais ces solutions, singulières au voisinage de $z = \pm k$ ne satisfont pas au principe de « singularité minimum ».

Toutefois on peut enlever certaines des singularités sans changer les conditions aux limites, en retranchant les fonctions harmoniques convenables. C'est le cas des pôles (d'ordres 1 et 2 dans le cas présent). Il reste dans $u^{(2)}$ et $v^{(2)}$ des singularités en log et $(\log)^2$, inhérentes au problème. Il est clair que la solution ainsi trouvée est alors unique.

La connaissance de $u^{(2)}$ entraîne celle de $\mathrm{C}_p^{(2)}$ que nous pouvons écrire sous la forme de $\mathrm{C}_p^{(2)} = \alpha^2\pi^{-2}\left[\mathrm{F}_1 + \mathrm{M}_0^2\beta^{-2}\mathrm{F}_2 + (\gamma+1)\mathrm{M}_0^4\beta^{-4}\mathrm{F}_3\right]$, les F_i ne dépendant que de x et k. Ces fonctions F_i ont été tabulées et nous avons pu, en particularisant α et M_0, nous placer dans les quelques cas envisagés par Moore et Tan (²). Nos résultats n'ont pas corroboré les leurs.

Le procédé employé ici se généralise au cas de la plaque et même de l'aile épaisse avec incidence; ainsi, d'ailleurs, qu'aux obstacles relevant de la théorie des mouvements homogènes.

(²) *J. A. S.*, 17, nº 6, juin 1950.
(W. R. Sears), p. 484-487. *General Theory of High Speed Aerodynamics*, VI.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une théorie unitaire à cinq dimensions* II. *Hamiltonien. Relations de commutation.* Note (*) de Mme **Cécile Morette-Dewitt** et M. **Bryce S. Dewitt**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la Note précédente [1] nous avons donné le tenseur métrique fondamental G_{AB} et le lagrangien $\mathcal{L}_D^1$ d'une théorie à cinq dimensions en vue d'étudier le spectre de masses auquel conduit cette théorie.

Nous procédons maintenant à la quantification de la théorie en donnant d'abord l'hamiltonien et les relations de commutation relatifs à la partie métrique de l'espace. Les résultats suivants sont tous exprimés à l'approximation linéaire.

Suivant la méthode développée par P. A. M. Dirac [2] et appliquée par F. A. E. Pirani et A. Schild [3] au problème de la quantification du champ de gravitation, on obtient à partir de $\mathcal{L}_D^{(1)}$ l'hamiltonien H_D :

$$(1)\qquad H_D \equiv \int (\mathcal{H} - 2c\Phi_A[BB, A])\, dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_5 \qquad \text{(équation forte)},$$

où

$$\mathcal{H} = c^2\lambda\beta\left(\Pi_{AB}\Pi_{AB} - \frac{1}{N-2}\Pi_{AA}\Pi_{BB}\right) - 2c\,\Pi_{AB}\nabla_{BC}G_{AC} + \frac{1}{\lambda\beta}G_{ABCDEFGH}\nabla_{CD}G_{AB}\nabla_{GH}G_{EF},$$

N est le nombre de dimensions de l'espace, ici $N = 5$:

$$\Pi_{AB} = \frac{1}{c\lambda\beta}n_C\frac{\partial\mathcal{L}_D}{\partial G_{AB,C}}, \qquad \nabla_{AB} = n_B\nabla_A - n_A\nabla_B,$$

où n_A est un vecteur unité du genre temps et ∇_B est la dérivée, par rapport à x_B, tangentielle à la surface perpendiculaire à n_A.

$$(2)\left\{\begin{aligned} &G_{ABCDEFGH} = \frac{1}{16}(\delta_{AB}\delta_{EF} - 2\delta_{AE}\delta_{BF})\delta_{DH}\delta_{CG} - \left(\frac{1}{2}\delta_{AD}\delta_{BH}\delta_{EC}\delta_{FG} + \frac{1}{2}\delta_{EB}\delta_{FD}\delta_{AH}\delta_{CG}\right),\\ &\Phi_A = n_B\Pi_{AB} - \frac{1}{2}n_C\nabla_{BA}G_{BC} - \frac{1}{4}n_C\nabla_{CA}G_{BB} = 0 \qquad \text{(équation } \Phi \text{ de première classe)},\end{aligned}\right.$$

$[BB, A] = G_{AB,A} - 1/2\, G_{BB,A}$ peut, sans contradiction, être égalé à zéro, conduisant ainsi à une condition supplémentaire.

(*) Séance du 27 juin 1955.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 167.

(2) *Canad. J. Math.*, **2**, 1950, p. 129.

(3) *Phys. Rev.*, **79**, 1950, p. 986.

En termes de variables $g_{\alpha\beta}$, A_α et φ, l'hamiltonien s'écrit

$$
\begin{aligned}
(1') \qquad H_D = \int & dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_5 \\
\times \Big\{ & c^2\lambda\beta(\Pi_{\alpha\beta}\Pi_{\alpha\beta} - \Pi^2_{\alpha\alpha}) - 2c\Pi_{\alpha\beta}\nabla_{\beta\gamma}G_{\alpha\gamma} \\
& + \frac{1}{\lambda\beta} G_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\iota\lambda\varkappa}\nabla_{\gamma\delta}G_{\alpha\beta}\nabla_{\lambda\varkappa}G_{\varepsilon\iota} - 2c\Phi_\beta[\alpha\alpha, \beta] \\
& + \frac{1}{2}c^2\lambda\beta\Pi^2_\alpha + c\Pi_\alpha\nabla_{\gamma\alpha}A_\gamma + \frac{1}{4\lambda\beta}n_\gamma n_\delta(\nabla_{\alpha\beta}A_\gamma + \nabla_{\beta\gamma}A_\alpha + \nabla_{\gamma\alpha}A_\beta) \\
& \times(\nabla_{\alpha\beta}A_\delta + \nabla_{\beta\delta}A_\alpha + \nabla_{\delta\alpha}A_\beta) - c\Phi A_{\alpha,\alpha} \\
& + \frac{1}{\lambda\beta}\Big(-\frac{3}{8}g_{\alpha\alpha,5}g_{\beta\beta,5} + \frac{1}{4}g_{\alpha\beta,5}g_{\alpha\beta,5} + \frac{1}{2}n_\beta n_\gamma g_{\alpha\beta,5}g_{\alpha\gamma,5} \\
& \qquad - \frac{1}{2}n_\gamma n_\varepsilon g_{\alpha\alpha,5}g_{\gamma\varepsilon,5} + \frac{1}{2}n_\gamma n_\beta A_{\gamma,5}A_{\beta,5}\Big) \\
& + c\Big(-\Pi_{\alpha\alpha}n_\gamma A_{\gamma,5} - n_\gamma\Pi_\alpha g_{\alpha\gamma,5} + \frac{1}{2}n_\alpha\Pi_\alpha g_{\gamma\gamma,5}\Big) \\
& + \frac{1}{\lambda\beta}\Big(-\nabla_\gamma A_\alpha g_{\alpha\gamma,5} + n_\delta\nabla_{\gamma\alpha}A_\alpha g_{\gamma\delta,5} + \frac{1}{2}A_{\alpha,5}\nabla_\alpha g_{\gamma\gamma}\Big) \\
& + \frac{1}{6}c^2\lambda\beta\Pi^2 + \frac{3}{2}\frac{1}{\lambda\beta}(\nabla_\gamma\varphi\nabla_\gamma\varphi - 2\varphi^2_{,5}) - c\Pi n_\gamma A_{\gamma,5} \\
& \qquad - \frac{3}{\lambda\beta}\Big(A_{\gamma,5}\Delta_\gamma\varphi + \frac{1}{2}\varphi_{,5}g_{\gamma\gamma}\Big)\Big\}.
\end{aligned}
$$

Φ_β et Φ sont, respectivement, les équations Φ du champ de gravitation et du champ électromagnétique. $\Pi_{\alpha\beta}$, Π_α et Π sont, respectivement, les variables conjuguées de $g_{\alpha\beta}$, A_α et φ.

Le lagrangien correspondant à $\mathcal{H}$ est

$$
(3) \qquad \mathcal{L} = -\frac{1}{4}G_{AB,C}G_{AB,C} + \frac{1}{2}G_{AB,C}G_{AC,B} + \frac{1}{8}G_{AA,B}G_{CC,B} - \frac{1}{2}G_{AB,A}G_{CB,C}.
$$

C'est de ce lagrangien que l'on déduit les équations du mouvement

$$
(4) \qquad G_{AB,CC} = 0,
$$

et les relations de commutations suivantes :

$$
(5) \qquad [G_{AB}(x), G_{CD}(x')] = ihc\lambda\beta\left(\delta_{AC}\delta_{BD} + \delta_{AD}\delta_{BC} - \frac{2}{N-2}\delta_{AB}\delta_{CD}\right)\Delta(x - x').
$$

Soit en termes des $g_{\alpha\beta}$, A_α et φ

$$
(5') \qquad \left\{
\begin{aligned}
&[\varphi(x), \quad \varphi(x')] = \frac{1}{3}ihc\lambda\beta\,\Delta(x - x'), \\
&[A_\alpha(x), \; A_\beta(x')] = ihc\lambda\beta\,\delta_{\alpha\beta}\,\Delta(x - x'), \\
&[g_{\alpha\beta}(x), g_{\gamma\delta}(x')] = ihc\lambda\beta(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})\,\Delta(x - x').
\end{aligned}
\right.
$$

Tous les autres commutateurs, et en particulier $[g_{\alpha\beta}(x), \varphi(x')]$ sont nuls. La fonction $\Delta(x)$ satisfait les propriétés suivantes :

$$
(6) \qquad \Delta(x) = \frac{1}{\lambda}\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{\frac{2\pi i n x_5}{\lambda}}\,\Delta_n(\underline{x}),
$$

où $\Delta_n(x)$ est la fonction Δ de l'espace à quatre dimensions correspondant à la masse $|n|h/\lambda c$. Le spectre de masse formé par les différentes valeurs de $|n|h/\lambda c$ n'est évidemment pas le spectre de masse « observé » car il est considérablement modifié par les interactions propres non linéaires et par les interactions avec le champ spinoriel.

Les composantes de Fourier $\overset{n}{\varphi}(x)$, $\overset{n}{A}_\alpha(x)$ et $g_{\alpha\beta}(x)$ des développements en série tels que

$$(7)\qquad \varphi(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \overset{n}{\varphi}(x) e^{\frac{2\pi i n x_5}{\lambda}}, \qquad \text{avec} \quad \overset{-n}{\varphi} = \overset{n}{\varphi}{}^*$$

satisfont les relations de commutations suivantes :

$$(5'')\qquad \begin{cases} \left[\overset{n}{\varphi}(x), \quad \overset{m}{\varphi}{}^*(\underline{x}')\right] = \frac{1}{3} ihc\,\beta\delta_{mn}(\underline{x}-\underline{x}'), \\ \left[\overset{n}{A}_\mu(\underline{x}), \ \overset{m}{A}{}^*_\nu(\underline{x}')\right] = ihc\,\beta\delta_{\mu\nu}\delta_{mn}\Delta(\underline{x}-\underline{x}'), \\ \left[\overset{n}{g}_{\alpha\beta}(x), \overset{m}{g}{}^*_{\gamma\delta}(\underline{x}')\right] = ihc\,\beta(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}+\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}-\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})\delta_{mn}\Delta(\underline{x}-\underline{x}'). \end{cases}$$

Tous les autres commutateurs sont nuls.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la méthode de Tamm-Dancoff.*

Note (*) de M. **Edmond Arnous**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre qu'en théorie des champs quantifiés, le potentiel V vérifie l'équation

$$V = H^+ \frac{1}{H_0 - (V - e)} H^-.$$

Cette équation permet l'utilisation de potentiels d'essai.

Nous avons montré récemment [1] que les expressions donnant les états stationnaires et la matrice de diffusion dans la méthode de Tamm-Dancoff [2] généralisée par M. Lévy [3] peuvent être mises sous des formes compactes qui permettent l'utilisation de potentiels d'essai. On a ainsi l'espoir d'obtenir des approximations valables dans l'hypothèse du couplage fort. Nous allons étudier ici l'équation fondamentale qui donne le potentiel.

Désignons par H_0 l'hamiltonien non perturbé, par H l'hamiltonien d'interaction et par H^+ et H^- les parties de H qui contiennent les opérateurs de création et d'annihilation. Soient Ψ_λ et E_λ les fonctions d'ondes et les énergies

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) E. Arnous, *Proc. Roy. Irish Acad.*, 57, 1955, p. 31-36.

(2) I. Tamm, *J. Phys. U. S. S. R.*, 9, 1946, p. 449; S. Dancoff, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 382.

(3) M. Lévy, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 725; Klein, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 195.

des états stationnaires définis par l'équation de Schrödinger

$$(E_\lambda - H_0 - H^+ - H^-)\Psi_\lambda = 0. \tag{1}$$

L'idée essentielle de la méthode de Tamm-Dancoff est de décomposer Ψ_λ en fonctions d'ondes orthogonales $\Phi_\lambda^{(i)}$ correspondant aux différents nombres possibles de particules $i = 0, 1, 2, \ldots$.

$$\Psi_\lambda = \sum_{i=0}^{\infty} \Phi_\lambda^{(i)}. \tag{2}$$

Si l'on porte (2) dans (1), on obtient une suite d'équations intégrales reliant $\Phi_\lambda^{(i)}$ à $\Phi_\lambda^{(i\pm1)}$

$$\left\{ \begin{array}{l} (E - H_0)\Phi_\lambda^{(0)} = H^-\Phi_\lambda^{(1)}, \\ (E - H_0)\Phi_\lambda^{(i)} = H^-\Phi_\lambda^{(i+1)} + H^+\Phi_\lambda^{(i-1)}. \end{array} \right. \tag{3}$$

La solution de (3) est donnée par la formule de récurrence

$$\Phi_\lambda^{(i+1)} = \frac{1}{E_\lambda - H_0 - V(E_\lambda)} H^+ \Phi_\lambda^{(i)}, \tag{4}$$

où V et $\Phi_\lambda^{(0)}$ vérifient

$$(E_\lambda - H_0 - V(E_\lambda))\Phi_\lambda^{(0)} = 0, \tag{5}$$

$$V(E_\lambda) = H^- \frac{1}{E_\lambda - H_0 - V(E_\lambda)} H^+. \tag{6}$$

Ψ_λ est alors donné par

$$\Psi_\lambda = \frac{1}{1 - \dfrac{1}{E_\lambda - H_0 - V(E_\lambda)} H^+} \Phi_\lambda^{(0)}. \tag{7}$$

Pour préciser les idées, plaçons-nous dans le cas d'un système de nucléons interagissant par l'intermédiaire d'un champ mésique, et remplaçons les nucléons par des « sources » (approximation statique). On a alors

$$\Phi_\lambda^{(0)} = \|\Phi_\lambda^{(0)}\| . |0\rangle,$$

où $|0\rangle$ est le vide mésique normé et $\|\Phi_\lambda^{(0)}\|$ la norme de Φ_λ^0. (5) montre que

$$E_\lambda = \langle V(E_\lambda)\rangle_0, \tag{8}$$

où

$$v = \langle V(E_\lambda)\rangle_0$$

est la valeur moyenne de V pour le vide $|0\rangle$. Portons (8) dans (6). Nous trouvons la relation fondamentale

$$V = H^- \frac{1}{-H_0 - (V - v)} H^+, \tag{9}$$

où V *maintenant ne dépend plus de* E_λ.

S'il est permis de développer selon la constante de couplage, (9) se décompose en

$$
(10)\qquad
\begin{cases}
V_2 = H^- \dfrac{1}{-H_0} H^+,\\[2mm]
V_4 = H^- \dfrac{1}{H_0}(V_2 - v_2)\dfrac{1}{H_0} H^+,\\[2mm]
V_6 = H^- \dfrac{1}{H_0}(V_4 - v_4)\dfrac{1}{H_0} H^+ - H^- \dfrac{1}{H_0}(V_2 - v_2)\dfrac{1}{H_0}(V_2 - v_2)\dfrac{1}{H_0} H^+
\end{cases}
$$

et l'on peut calculer V_2, v_2, V_4, v_4, ...

Pour le couplage scalaire par mésons scalaires par exemple, v_2 est le potentiel de Yukawa. On voit alors, en se plaçant dans l'espace des impulsions et en désignant par $u(k)$ la fonction source et par R_1, R_2, ..., R_n les positions moyennes des nucléons, que

$$\left(\frac{1}{H_0} H^+\right)^n |0> = \frac{(-1)^n}{\sqrt{n!}} \frac{e^{-iK_1R_1}\dots e^{-iK_nR_n}}{(\omega_1\dots\omega_n)^{\frac{1}{2}}} u(K_1)\dots u(K_n).$$

Puis on vérifie que

$$(V_2 - v_2)\left(\frac{1}{-H_0} H^+\right)^n |0> = 0$$

et les propriétés du couplage scalaire s'en déduisent :

$$v_4 = v_6 = \ldots = 0,$$

$$\Psi_\lambda = \frac{1}{1 + \dfrac{1}{H_0} H^+} |0>.$$

Si, au contraire, il n'est pas permis de développer selon la constante de couplage, on peut remplacer dans (9) $V - v$ par un potentiel d'essai. Sa valeur moyenne pour le vide mésique doit être nulle (partie à une particule). Sa dépendance par rapport au spin ou au spin isotopique n'entraîne aucune difficulté.

ÉLECTRICITÉ. — *Le problème des sondes froides. Flux d'ions captés par un cylindre conducteur indéfini placé dans un champ électrique ionisé unipolaire.* Note (*) de MM. **Robert Cochet** et **Jean Dupuy**, transmise par M. Eugène Darmois.

L'étude du flux d'ions captés par un cylindre conducteur indéfini en fonction du potentiel auquel il est maintenu permet dans certains cas de déterminer le potentiel et la charge d'espace en chaque point d'un champ électrique ionisé unipolaire et plan. En outre, cette étude met en évidence [comme dans le cas d'une sphère (1)] l'existence d'une charge limite pour le cylindre isolé.

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) M. Pauthenier et Mme Moreau-Hanot, *J. Phys. Rad.*, 3, 1932, p. 590-613.

Désignons par Q la charge par unité de longueur du cylindre conducteur indéfini de rayon a, d'axe Oz, maintenu au potentiel V et placé dans le champ ionisé E dit *plan*, c'est-à-dire dont les équipotentielles sont parallèles à Oz ; le champ E est supposé préalablement constant et uniforme au voisinage du cylindre. En un point $M(r, \theta)$, sans tenir compte du potentiel dû à la force image, le champ $E(r, \theta)$ dérive de la fonction potentielle ([2]),

$$V(r, \theta) = -Er\cos\theta + \frac{Ea^2}{r}\cos\theta - 2Q\,\mathrm{Log}_e r. \tag{1}$$

Les ions de mobilité k sont animés d'une vitesse $\vec{v} = k\vec{E}(r, \theta)$. En éliminant le temps et en intégrant, l'équation des trajectoires des ions est de la forme

$$2Q\theta - Er\sin\theta\left(1 + \frac{a^2}{r^2}\right) = A. \tag{2}$$

La discussion permet, en fonction de la charge Q du cylindre de déterminer le flux d'ions I qui arrive sur le cylindre par unité de longueur et par seconde.

Posons $Q_0 = -aE$, Q_0 représente la charge limite que prendrait par unité de longueur un cylindre (a) isolé, placé dans le champ E.

1° Si $|Q| < |Q_0|$ les trajectoires sont tangentes au cylindre (*fig.* 1). En désignant par ρ la charge d'espace

$$I = 4k\rho\left[Q\arccos\frac{Q}{Q_0} + (Q_0^2 - Q^2)^{\frac{1}{2}}\right]. \tag{3}$$

2° Si $Q > -Q_0$ les trajectoires aboutissant au cylindre sont séparées des trajectoires n'y aboutissant pas par une courbe particulière (*fig.* 2) :

$$I = 4k\rho\pi Q. \tag{4}$$

3° Si $Q < Q_0$ les ions (*fig.* 3) sont tous repoussés.

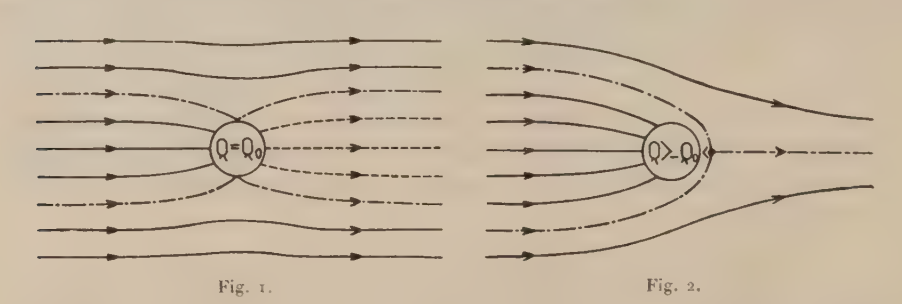


Fig. 1. Fig. 2.

L'agitation thermique est négligeable pour des valeurs de a supérieures au libre parcours moyen des ions gazeux.

([2]) *Cf.* par exemple E. Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, 1953.

D'autre part, $Q = -C(V - V_0)$, expression dans laquelle C est la capacité de l'unité de longueur du cylindre (*a*) par rapport aux électrodes limitant le champ ionisé et V_0 le potentiel d'espace sur Oz en l'absence du cylindre. En un point du champ E, il est maintenant possible d'analyser la caractéristique

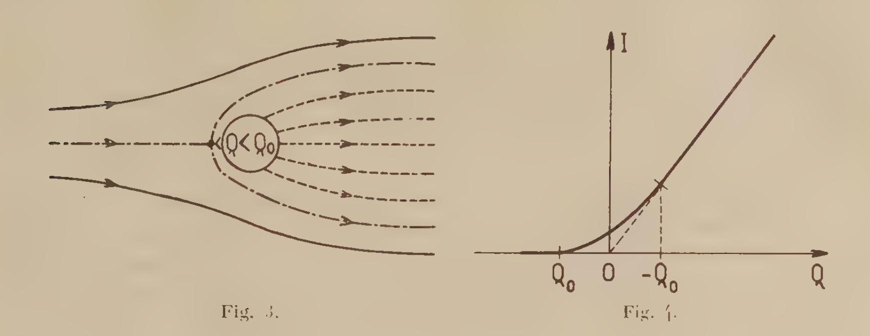


Fig. 3. Fig. 4.

expérimentale $I = f(V)$ d'allure analogue à la fonction $I = f(Q)$ (*fig.* 4). Le potentiel d'espace est donné indépendamment de C par l'intersection de la partie rectiligne de la caractéristique avec l'axe des abscisses. Le produit $k\rho$ est défini par la pente de cette partie rectiligne.

Les résultats obtenus avec cette sonde cylindrique froide expérimentée dans un champ ionisé cylindrique sont en accord avec les mesures faites à la sonde incandescente (3). Les mobilités des ions dans l'air à la pression atmosphérique qui conviennent sont du même ordre de grandeur que celles déterminées récemment (4).

Le calcul et l'expérience montrent que la diffusion est négligeable, c'est la captation par flux d'ions qui explique entièrement la caractéristique $I = f(V)$.

Nous avons traité une étude semblable dans le cas d'une sonde sphérique, mais l'expérimentation avec une telle sonde n'est guère réalisable à cause des supports de sonde qui sont susceptibles de perturber soit le champ électrique (3), soit la captation des ions. Pour ces mêmes raisons, la sonde constituée par un petit plan n'est pas utilisable. La sonde cylindrique froide de l'ordre de 1/10e de millimètre de rayon et utilisée dans l'étude des champs ionisés plans ne crée pratiquement pas de perturbation que nous ne puissions déterminer.

(3) R. Cochet et R. Reffay, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1516.

(4) R. Cochet, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2387.

MAGNÉTISME. — *Transformation magnétique du cérium à haute température. Rôle de l'impureté magnésium.* Note (*) de Mme **Françoise Gaume-Mahn**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Une modification allotropique du cérium donnant lieu à une variation notable du coefficient d'aimantation (8 %) a été observée aux environs de 960° K (687°C). Cette température de transformation s'abaisse notablement par addition de magnésium au cérium. Il est possible que d'autres impuretés jouent un rôle analogue, ce qui pourrait expliquer les résultats si différents obtenus par les auteurs suivant la pureté du cérium utilisé.

Plusieurs états allotropiques du cérium ont été mis en évidence : α stable à basse température (en dessous de —195°C), γ obtenu par trempe du métal pur et β qui prend naissance par refroidissement très lent du cérium γ entre +200 et —100°C. Les formes α, β et γ ont été étudiées magnétiquement par F. Trombe (1), (2) puis par Ch. Henry la Blanchetais (3). Jaeger, Bottema et Rosenbohm (4) ont signalé une autre variété, δ, qui est stable à haute température. D'autres auteurs ont également constaté, au cours du chauffage d'un échantillon de cérium γ jusqu'à son point de fusion, une transformation en phase solide, mais la température de cette anomalie varie beaucoup avec la pureté du métal utilisé. J. Loriers (5) a montré l'influence du fer sur l'abaissement du point de transformation. Vogel et Heumann (6), en faisant l'analyse thermique des alliages cérium-magnésium (cérium contenant 0,14 % Mg, 0,14 % Fe et 0,02 % Si) trouvent une modification allotropique du cérium vers 620°C; cette température s'abaisse rapidement par addition de magnésium au cérium. Ahmann (7) note une anomalie en phase solide à 703 ± 10°C (cérium contenant 0,1 % Ca et 0,05 % Mg). Enfin Spedding et Daane (8) ont observé, sur les courbes de refroidissement de plusieurs métaux des terres rares, en dessous du point de fusion, un palier isotherme qu'ils attribuent à des transformations en phase solide.

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, de voir si la méthode thermomagnétique permettrait de mettre en évidence une modification allotropique du cerium à haute température et d'étudier éventuellement le rôle de l'impureté magnésium.

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1591.

(2) *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 90.

(3) *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 392.

(4) *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, 57, 1938, p. 1137.

(5) *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1018.

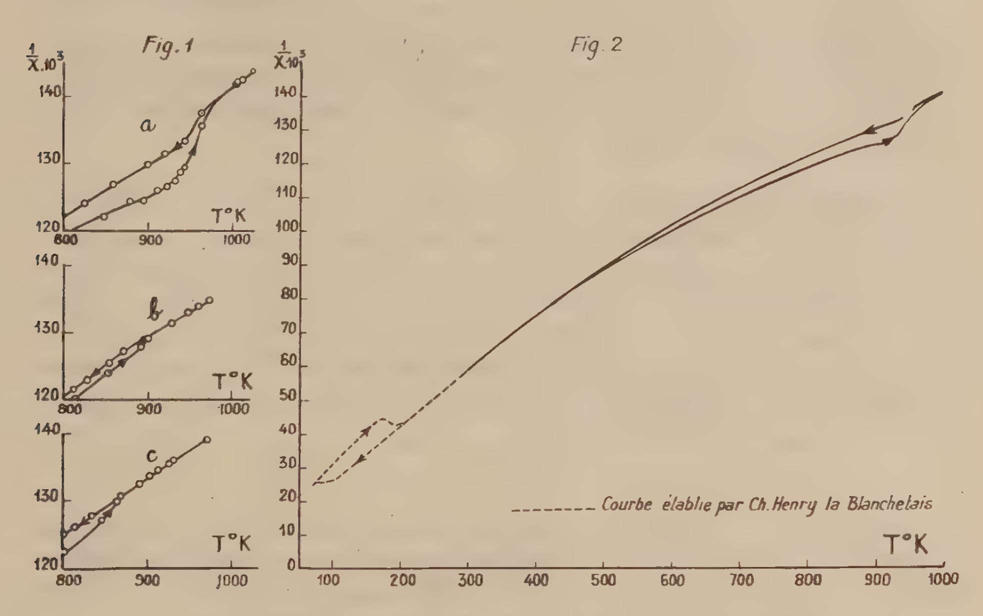
(6) *Metallforschung*, B II, 1947, p. 1.

(7) *Iowa State College, J. Sc.*, **27**, 1953, p. 120.

(8) *J. Metals*, mai 1954, p. 504.

Le cérium utilisé, préparé par double électrolyse selon la méthode indiquée par Ch. Henry la Blanchetais (9) titre 0,0005 % de fer et 0,4 % de silicium.

Le coefficient d'aimantation de l'échantillon métallique placé dans une petite ampoule de silice scellée sous vide a été déterminé, dans un champ de 6350 Oe, en fonction de la température de 290 à 1033°K (760°C) à températures ascendantes et descendantes.



La figure 1 représente la variation de $1/\chi$ en fonction de T. Elle montre la présence d'un cycle et d'une transformation vers 960°K.

1° Au cours du chauffage d'un échantillon trempé, on voit que le cérium ne suit plus la loi de Curie-Weiss à partir de 300°K. La courbe, qui se raccorde très bien à celle établie aux basses températures (2) (*fig.* 2) s'incurve vers l'axe des températures. Un phénomène analogue a été observé avec le praséodyme (10).

Une nette augmentation de χ (8 %) se produit aux environs de 960°K (entre 940 et 980°K) confirmant la présence d'une transformation en phase solide.

2° Au cours du refroidissement, on observe la réversibilité de la courbe entre 1 033 et 1 000°K, puis, entre 1 000 et 500°K environ, apparaît un cycle dont la forme semble indiquer, à 960°K, une transformation inverse de la précédente, mais partielle.

3° Quand le cérium a subi un ou plusieurs recuits, la variation de χ vers

(9) *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 313.

(10) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1353.

960° K est plus faible et s'étale dans un intervalle de température beaucoup plus large.

Si l'on ajoute 1 puis 2 % de magnésium au cérium, la température de transformation s'abaisse notablement et la variation de χ observée est beaucoup plus faible (*fig.* 1 *b* et 1 *c*).

MAGNÉTISME. — *Essai d'interprétation des propriétés magnétiques aux températures élevées des sesquioxydes rhomboédriques de titane, vanadium, chrome et fer* (Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3 *et* Fe_2O_3). Note (*) de M. **Jules Wucher**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Les sesquioxydes antiferromagnétiques Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3 et $Fe_2O_3\alpha$ ont fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques. Ils possèdent tous le réseau cristallin de $Al_2O_3\alpha$ (corindon) : chaque ion métallique a un proche voisin à une distance d'environ 2,9 Å, et trois autres voisins à une distance légèrement supérieure. Ces oxydes subissent une transformation du second ordre qui s'accompagne d'anomalies de dilatation, de résistance électrique et de chaleur spécifique, aux environs des températures T_λ suivantes :

Sesquioxyde	Ti_2O_3.	V_2O_3.	Cr_2O_3.	$Fe_2O_3\alpha$.
T_λ (°K)	470	530	320	950

Dans cette Note nous nous bornerons à l'étude des propriétés magnétiques au-dessus de la transformation λ, que nous considérons comme le passage de l'*antiferromagnétisme de réseau* à un *antiferromagnétisme moléculaire*, c'est-à-dire à un couplage de spins entre deux ions magnétiques voisins.

Soit

(1) $$H = I s_1 s_2,$$

l'interaction entre les spins des ions d'une même paire, I étant la différence d'énergie entre les positions parallèle et antiparallèle de deux spins. Les niveaux d'énergie se calculent à partir de la relation

(2) $$H = \frac{I}{2} S(S+1) + \text{const.}$$

dans laquelle S est le spin total de la molécule.

Ti_2O_3. — Des mesures [1] effectuées sur un produit pur préparé au four solaire couvrent l'intervalle de 300 à 1 700° K. La susceptibilité χ_M (corrigée du diamagnétisme du reste de la molécule) augmente notablement à températures croissantes.

(*) Séance du 11 juillet 1955.

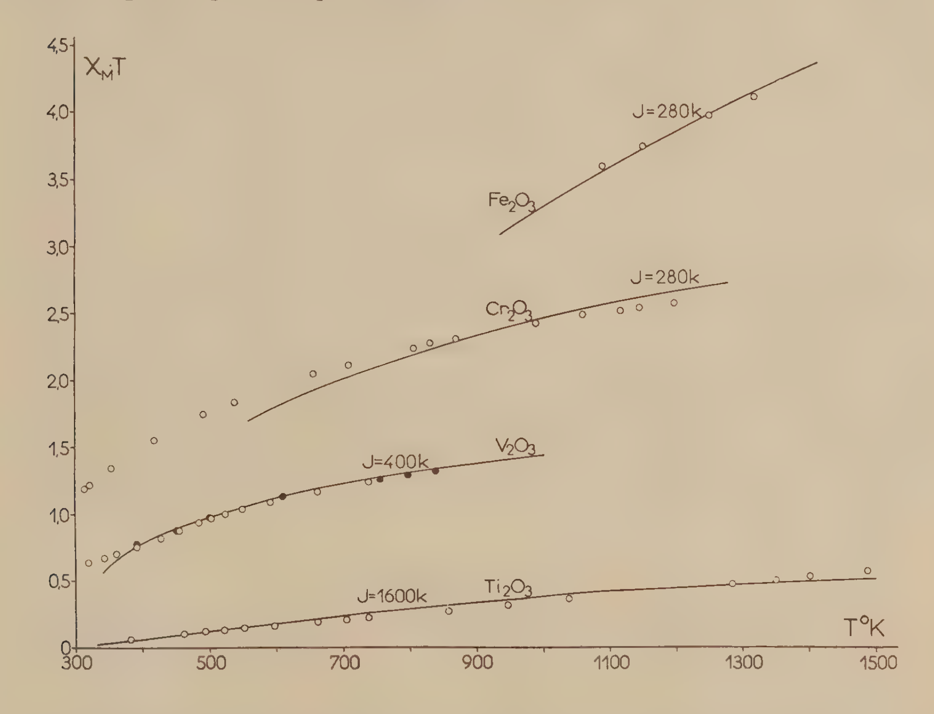
(1) M. Foëx et J. Wucher, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 184.

Le découplage d'une paire de spins 1/2 (ion Ti^{+++}) est représenté par l'expression

$$(3) \qquad \chi_M T = N \frac{\mu_B^2}{k} \frac{8e^{-\tau}}{3e^{-\tau}+1}$$

déduite de la relation (2) pour $S=1$ et dans laquelle μ_B est le magnéton de Bohr, k la constante de Boltzmann, N le nombre d'Avogadro et $\tau = I/kT$.

Dans la figure nous avons porté les produits $\chi_M T$ en fonction de T. Une courbe théorique déduite de l'expression (3) avec $I = 1600\,k$ est assez bien encadrée par les points expérimentaux.



V_2O_3. — La courbe théorique calculée pour deux spins 1 (ion V^{+++}) suivant l'expression

$$\chi_M T = \frac{N\mu_B^2}{k} \frac{40\,e^{-3\tau}+8\,e^{-\tau}}{5\,e^{-3\tau}+3\,e^{-\tau}+1},$$

avec $I = 400\,k$ représente bien les mesures ([2]), ([3]) entre 380 et 840° K (*fig.* 1).

Cr_2O_3. — La température T_λ de l'oxyde Cr_2O_3 est voisine de 323° K ([4]). Dans la figure 1 nous avons porté des mesures effectuées entre 300 et 1200° K

([2]) G. Foëx et J. Wucher, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 882.

([3]) J. Wucher, *J. de Recherches du C. N. R. S.*, n° **21**, 1952.

([4]) G. Foëx et Mlle Graff, *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 106.

sur deux échantillons de Cr_2O_3 préparés par Marc Foëx. Les deux ions de spin 3/2 (ion Cr^{+++}) d'une même paire se découplent suivant l'expression

$$\chi_M T = N\frac{\mu_B^2}{k}\frac{112\,e^{-6\tau}+40\,e^{-3\tau}+8\,e^{-\tau}}{7\,e^{-6\tau}+5\,e^{-3\tau}+3\,e^{-\tau}+1}.$$

L'accord entre l'expérience et la théorie (courbe théorique avec $I=280\,k$) est moins bon que dans le cas de V_2O_3, mais permet l'interprétation à 5 % près des mesures entre 700° et 1200° K.

Fe_2O_3. Néel (5) a montré que les propriétés magnétiques essentielles du sesquioxyde de fer rhomboédrique peuvent s'interpréter par la superposition d'un antiferromagnétisme et d'un faible ferromagnétisme (point de Curie ferromagnétique 948° K). Des mesures de Mlle Serres (6) effectuées sur deux échantillons très purs entre 1087 et 1315° K ont été portées sur la figure 1. Le découplage d'une paire de deux spins 5/2 (ion Fe^{+++}) est représenté par l'expression

$$\chi_M T = N\frac{\mu_B^2}{k}\frac{440\,e^{-15\tau}+240\,e^{-10\tau}+112\,e^{-6\tau}+40\,e^{-3\tau}+8\,e^{-\tau}}{11\,e^{-15\tau}+9\,e^{-10\tau}+7\,e^{-6\tau}+5\,e^{-3\tau}+3\,e^{-\tau}+1}$$

Les points expérimentaux se placent bien sur une courbe théorique calculée avec $I=280\,k$.

Les propriétés magnétiques aux températures élevées des sesquioxydes rhomboédriques Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3 et Fe_2O_3 s'interprètent assez bien par l'hypothèse du couplage antiparallèle des ions trivalents d'une même paire. L'interaction élémentaire, déduite des courbes thermomagnétiques, est de l'ordre de 1600 et 400 k pour Ti_2O_3 et V_2O_3 respectivement et de l'ordre de 280 k pour Cr_2O_3 et $Fe_2O_3\,\alpha$.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Réflexion d'une onde électromagnétique plane sur un gaz ionisé suivant une certaine loi.* Note de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

J'ai l'intention de généraliser les résultats d'une Note antérieure (1), où je considère un milieu dont l'indice n varie en fonction de l'altitude x suivant la loi

$$(1)\qquad n=\sqrt{1-\frac{\alpha x}{\omega^2}}\quad (x>0),\qquad n=1\quad (x<0).$$

Une onde électromagnétique plane, dont les champs $\vec{E}$ et $\vec{\mathcal{H}}$ sont normaux

(5) L. Néel, *Ann. Phys.*, 4, 1949, p. 249.
(6) C. Guillaud, *J. de Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 341.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 186.

à Ox, se propage conformément aux relations

$$(2)\quad E=\sqrt{\frac{\alpha x}{\omega^2}-1}\left\{A_1 H_{\frac{1}{3}}^{(1)}\left[e^{i\frac{\pi}{2}}\frac{2\omega^3}{3\alpha c}\left(\frac{\alpha x}{\omega^2}-1\right)^{\frac{3}{2}}\right]+A_2 H_{\frac{1}{3}}^{(2)}\left[e^{i\frac{\pi}{2}}\frac{2\omega^3}{3\alpha c}\left(\frac{\alpha x}{\omega^2}-1\right)^{\frac{3}{2}}\right]\right\},$$

$$(3)\qquad \mathcal{H}=\frac{i}{\omega}\frac{dE}{dx}.$$

J'exprime le coefficient de réflexion à l'origine ρ en tenant compte de la continuité des champs et en remplaçant les fonctions de Hankel de (2) par leurs expressions asymptotiques, la quantité $(2\omega^3/3\alpha c)[(\alpha x/\omega^2)-1]^{3/2}$ étant grande par rapport à l'unité. Il vient

$$(4)\qquad \rho\sim\frac{A_1\, i\frac{\alpha c}{\omega^3}+A_2\, e^{i\frac{5\pi}{6}}\left(2+i\frac{\alpha c}{\omega^3}\right)}{A_1\left(2-i\frac{\alpha c}{\omega^3}\right)-A_2\, e^{i\frac{5\pi}{6}}\, i\frac{\alpha c}{\omega^3}}.$$

Je suppose maintenant qu'à la hauteur h, pour laquelle

$$(5)\qquad \frac{\alpha h}{\omega^2}-1\geqq 0,$$

le gaz ionisé fasse place au vide. En exprimant la continuité des champs à l'altitude h, je suis conduit à la relation

$$(6)\qquad A_2\left\{\left[\frac{\alpha c}{\omega^3}+i\left(\frac{\alpha h}{\omega^2}-1\right)^{\frac{3}{2}}\right]H_{\frac{1}{3}}^{(2)}(z_1)-i\left(\frac{\alpha h}{\omega^2}-1\right)^{\frac{3}{2}}H_{-\frac{2}{3}}^{(2)}(z_1)\right\}$$
$$=-A_1\left\{\left[\frac{\alpha c}{\omega^3}+i\left(\frac{\alpha h}{\omega^2}-1\right)^{\frac{3}{2}}\right]H_{\frac{1}{3}}^{(1)}(z_1)-i\left(\frac{\alpha h}{\omega^2}-1\right)^{\frac{3}{2}}H_{-\frac{2}{3}}^{(1)}(z_1)\right\},$$

avec

$$(7)\qquad z_1=i\frac{2\omega^3}{3\alpha c}\left(\frac{\alpha h}{\omega^2}-1\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Si, tout d'abord, je fais

$$(8)\qquad \frac{\alpha h}{\omega^2}-1=0,$$

je trouve la relation

$$(9)\qquad A_2=A_1\, e^{i\frac{\pi}{6}}$$

et, en la portant dans l'expression générale de ρ :

$$(10)\qquad \rho\sim-1.$$

Il y a réflexion totale. Si, au contraire, la condition suivante est réalisée :

$$(11)\qquad \frac{\alpha h}{\omega^2}-1>0$$

et si l'on a

$$(12)\qquad \frac{2\omega^3}{3\alpha c}\left(\frac{\alpha h}{\omega^2}-1\right)^{\frac{3}{2}}\gg 1,$$

je trouve que A_2 est très petit par rapport à A_1 et que je peux écrire

$$(13)\qquad \rho \sim i\,\frac{\alpha c}{2\omega^3} = \frac{i}{4\pi}\,\frac{\lambda}{h_0},$$

h_0 étant la hauteur à laquelle l'indice s'annule, cette valeur étant la même que celle de ma dernière Note, dans laquelle je suppose que la loi (1) se poursuit jusqu'à l'infini. Pratiquement, le coefficient de réflexion devient faible par rapport à l'unité si h_0 est grand par rapport à λ. J'obtiens le même résultat en admettant qu'à partir de l'altitude h, l'indice devient constant et conserve la valeur qu'il atteint à cette hauteur.

Enfin, si je considère des valeurs h pour lesquelles :

$$(14)\qquad \frac{\alpha h}{\omega^2} - 1 < 0$$

et si je suppose qu'au-dessus de l'altitude h le gaz ionisé fasse place au vide, je trouve un coefficient de réflexion qui est en général de l'ordre de l'unité. En fait, dans les cas où la condition (11) est remplie, il n'y a pas de réflexion totale à l'altitude $h = \omega^2/\alpha$.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Essai de classification, au moyen de leurs spectres d'absorption infrarouge, de l'émétique ordinaire et de divers complexes antimonio- ou bismuthotartriques.* Note de MM. **Maurice Girard** et **Jean Lecomte**, transmise par M. Eugène Darmois.

Nous avons signalé précédemment [1] que le spectre d'absorption infrarouge de l'émétique, sous ses divers degrés d'hydratation, ne présente pas de bande dans la région de 1700 cm^{-1} : ce composé ne possède donc ni groupement acide COOH, ni groupement carbonyle $C=O$. D'autre part, nous remarquons la présence de bandes qui caractérisent l'existence du groupement carboxyle ionisé.

On obtient d'utiles indications par la simple comparaison des spectres d'absorption de divers complexes antimonio- ou bismuthotartriques (de 650 à 1700 cm^{-1} environ) entre eux et aussi avec des sels métalliques (tartrate de Na, Ca, Ba, *etc.) qui leur correspondent. Les déplacements des maxima d'absorption et la modification de leur nombre, principalement entre* 1200 *et* 1700 *cm^{-1} (où se placent, entre autres, les deux vibrations de valence du groupement carboxyle ionisé), permettent, d'une manière aisée, de mettre en évidence l'existence d'un changement de structure, lorsque l'on relie à l'ion tartrique un atome d'antimoine ou de bismuth.* Nous avons essayé d'en tenir compte dans les représentations des

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 415; M. Girard, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 962; **237**, 1953, p. 1702; *Bull. Soc. Chim.*, **141**, 1955, p. 571; *Thèse*, Paris, 1954.

structures moléculaires. Les spectres, sur les substances à l'état de poudre, ont été enregistrés au moyen de spectrographes Perkin-Elmer 12 C et 21, munis d'un prisme en chlorure de sodium ou en fluorure de lithium.

1. *Dérivés de l'acide tartrique droit.* — Les spectres des sels métalliques (I) se présentent comme assez voisins de ceux de l'émétique (II) ou de l'acide bismuthotartrique (III), sauf entre 1200 et 1700 cm^{-1}. En particulier, entre 1325 et 1385 cm^{-1}, il existe deux bandes fortes pour les premiers et une seule, pour les seconds, indiquant que l'un des groupements carboxyles ionisés de (I) se trouve ici profondément modifié : liaison particulière avec l'antimoine ou le bismuth, indiquée dans les formules (II) et (III).

```
   [ O\               /O ]
Me[    >C—CH——CH—C<     ]Me
   [ O/     |     |   \O ]
           OH    OH
(I)  (Me, métal monovalent)

 —[ O\               /O ]
 | [    >C—CH   CH  C<   ]K
 | [ O/     |    |   \O ]
 |          O    O
 |           \  /
 |_____________Sb
              (II)
```

A l'émétique ordinaire (TSbK), se rattachent des dérivés tribasiques de l'acide antimoniotartrique : $TSbK_3$ et $TSbK_2Ba_{1/2}$. Leurs spectres indiquent la présence de *deux* groupements carboxyles ionisés, semblables à ceux de (I) (formule II *bis*).

Le composé $C_4H_3O_6Sb$, dont il a été précédemment question (¹), et pour lequel la dénomination « acide tartroantimonieux » semble plus exacte que celle d'« anhydride tartroantimonieux », serait alors l'acide (III) correspondant à (II) :

```
  [ O\               /O ]
K [    >C—CH——CH—C<     ]K
  [ O/     |     |   \O ]
           O     O
            \   /
            SbOK
          (II bis)

 —[ O\
 | [    >C—CH   CH—COOH
 | [ O/     |    |
 |          O    O
 |           \
 |_____________Bi(Sb)
              (III)
```

Une difficulté vient de ce que, dans les cas (III) (Bi ou Sb), on ne trouve pas, vers 1700 cm^{-1}, la bande caractéristique du groupement COOH. Peut-être s'agit-il de la forme de Hantsch $-C\left[\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right]H$, qui a été proposée pour interpréter des résultats analogues (aminoacides). Cette explication semble acceptable dans le cas de l' « anhydride tartroantimonieux » (²). Dans le cas du complexe bismuthotartrique, qu'il n'a pas été possible d'obtenir à l'état

(²) Les bandes de 1690 et 1756 cm^{-1}, trouvées dans le spectre d'un échantillon d' « anhydride tartroantimonieux », provenaient vraisemblablement de la présence d'une petite quantité d'acide tartrique, libéré par hydrolyse au cours des purifications.

anhydre comme le dérivé précédent, nous pensons que la molécule d'eau restante se trouve reliée au groupement carboxyle sous la forme mentionnée ci-dessus. (On rappelle que le passage du chloral anhydre au chloral hydraté se traduit par la disparition de l'absorption dans la région de 1700 cm^{-1}.)

Dans les deux cas, une autre hypothèse, prévoyant une liaison entre l'atome d'antimoine ou de bismuth et le groupement carboxyle, nous semble moins vraisemblable.

Le sel de pyridine, obtenu à partir de l' « anhydride tartroantimonieux », provient du remplacement du potassium de l'émétique par la pyridine, et l'ester éthylique de l'estérification du groupement COOH dans la formule (III).

Le remplacement de l'atome d'hydrogène du groupement COOH dans (III) conduit à une série nouvelle de bismuthotartrates cristallisés et anhydres ([3]) $C_4H_2O_6BiM$ (M = K, Na, Li, Am, Pyridine), qui présentent, eux aussi, un groupement carboxyle ionisé normal (du genre de ceux de I) et un groupement carboxyle ionisé perturbé par la liaison bismuthique. Avec cette série de sels anhydres, on mesure une forte bande vers 670 cm^{-1}, dont l'attribution reste encore incertaine, et dont nous avons également trouvé la présence dans le tartrate acide de sodium déshydraté (alors que l'hydrate à une molécule d'eau ne donnait pas lieu à cette absorption).

II. *Dérivés de l'acide tartrique racémique et de l'acide mésotartrique.* — La même méthode de comparaison entre les sels métalliques et les complexes bismuthiques, conduit à des conclusions identiques à celles de la série droite.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'étoile super sigma produite par la capture d'un méson* K_σ. Note de M. **Tsai-Chü**, présentée par M. Eugène Darmois.

Une étoile de six branches, ne contenant ni méson π ni hyperon, a été produite par la capture d'un méson K_σ. La masse du méson lourd négatif, mesurée par la granulation et la diffusion multiple, est à 10 % près la même que celle d'un méson τ.

1. Dans un paquet de plaques S 36 du vol de Sardaigne, développées à un minimum d'ionisation d'environ 11 grains par 100 μ, nous avons observé une étoile de six branches produite à la fin d'un méson K. Le méson K_σ est entré du côté supérieur d'une plaque, a traversé successivement cinq plaques en parcourant au total 44 000 μ. Le point d'arrêt de chaque branche peut être trouvé en suivant sa trajectoire dans les plaques voisines. La figure reproduit le dessin en projection de l'étoile. Près du centre de l'étoile, il y a un petit paquet de grains (branche 7) dû au noyau de recul et la branche 6 ne passe pas exactement au centre de l'étoile, elle est décalée d'une distance de 0,5 μ. Les branches 1, 3, 4, 5, 6 peuvent être identifiées comme protons, mais la branche 2 est probablement un deutéron.

2. Le tableau indique les parcours et les énergies des particules. L'énergie cinétique totale des branches, calculée d'après les parcours dans l'émulsion est égale à 159 MeV. Puisque cette énergie est déjà plus grande que l'énergie au repos d'un méson π, ceci exclut la possibilité d'un méson π primaire. Les mesures directes sur la masse de la particule primaire



donnent $933 \pm 123\ m_e$ par diffusion multiple avec la méthode de la flèche constante et $854 \pm 100\ m_e$ par ionisation en utilisant la méthode [1] des paquets de grains et des lacunes; la première valeur résulte d'un parcours résiduel de 1,5 cm et la deuxième d'un parcours de 0,5 cm. Des mesures plus précises sont en cours.

Particule.........	Prim.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Nature...........	K	P	D (ou P)	P	P	P	P	P (?)
Parcours (μ).....	44 000	2 296	218,7	13 618	408,7	1652	7 410	1,6
Énergie (MeV)....	–	22,2	7,8	60,1	8,5	18,3	41,7	0,3

3. La capture de ce méson K_σ paraît conduire à la désintégration d'un noyau sans énergie finalement disponible pour la production d'un méson π ou d'un hyperon. Un tel mode de désintégration peut être intéressant parce qu'il nous permet d'estimer indirectement la masse d'un méson K_σ. Si nous supposions que le noyau désintégré est un noyau d'azote, nous pourrions établir la réaction suivante :

$${}_{-1}K + {}_{7}N^{14} \to 5\,{}_{1}P^{1} + {}_{1}D^{2} + 7\,{}_{0}n^{1}.$$

L'énergie au repos du méson K_σ est transformée en : *a.* l'énergie cinétique visible (158,9 MeV); *b.* le défaut de masse du noyau d'azote (102,7 MeV) et *c.* l'énergie cinétique des neutrons (qu'on peut estimer à $7 \times 158{,}9/6 = 183{,}4$ MeV), par conséquent, nous aurions pour la masse de ce méson K_σ 447 MeV ou 875 m_e. Si nous supposions que la branche 7 constitue une partie d'un noyau désintégré qui pourrait être un noyau

---

(1) Fowler et Perkins, *Phil. Mag.* (sous presse).

d'oxygène, la masse du méson K_τ varierait de 972 à 916 ou à 853 m_e selon que le noyau de recul 7 serait un proton, un deutéron ou un triton. Il serait peut-être moins vraisemblable de supposer l'explosion d'un noyau lourd (Ag, Br), mais la masse du méson K_τ ne changerait pas beaucoup si l'on admettait que le nombre des neutrons émis est égal à 1,25 fois (2) celui des protons.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'oxydation du phloridzoside induite par l'eau oxygénée. Régénération de ce peroxyde par autoxydation du produit d'oxydation primaire.* Note de M. **Joseph Neumann**, Mlle **Geneviève Lehongre** et M. **Jean Lavollay**, transmise par M. Robert Courrier.

En milieu alcalin le phloridzoside est oxydé par l'eau oxygénée en un corps réducteur, l'oxyphloridzoside-1 qui est lui-même oxydable à l'air en un corps rouge, l'oxyphloridzoside-2. D'autre part, une très faible *proportion* d'eau oxygénée suffit pour provoquer à l'air l'oxydabilité de *tout* le phloridzoside en oxyphloridzoside-2, ce qui nous a conduits à admettre que l'eau oxygénée est régénérée au cours de la réaction (1), (2), (3).

(1) Phloridzoside + H_2O_2 → Oxyphloridzoside-1 (réducteur) + H_2O

(2) Oxyphloridzoside-1 + O_2 → Oxyphloridzoside-2 (rouge) + H_2O_2 —

Les expériences suivantes ont été réalisées en vue d'apporter des preuves directes de la réalité de ce mécanisme.

a. Une préparation d'oxyphloridzoside-1 (4) de concentration équivalente à $13{,}3.10^{-3}$ M d'indophénol est agitée à l'air dans le tampon purifié de pH 9,1 (5) jusqu'à disparition de son pouvoir réducteur. La solution, colorée en rouge par l'oxyphloridzoside-2, est acidifiée à pH 1 et débarrassée de l'oxyphloridzoside-2 par le charbon activé (6). Le liquide décoloré donne une réaction de peroxyde fortement positive (iodure de potassium-amidon). Un volume correspondant à 1 cm^3 de la préparation

(2) Brown, Camerini, Fowler, Heitler, King et Powell, *Phil. Mag.*, **40**, 1949, p. 862.

(1) G. Lehongre, J. Neumann et J. Lavollay, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **32**, 1950, p. 1023-1030.

(2) J. Neumann, G. Lehongre et J. Lavollay, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1542.

(3) J. Neumann, G. Lehongre et J. Lavollay, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **36**, 1954, p. 869-878.

(4) Obtenue par action de l'eau oxygénée (18.10^{-3} M) sur le phloridzoside (18.10^{-3} M) à pH 9,1 à l'abri de l'air. Après 24 h le rendement en oxyphloridzoside-1 est de 80 % (3) et le milieu ne renferme plus d'eau oxygénée [sensibilité de la réaction (5) : 10^{-6} M].

(5) W. A. Patrick et A. B. Wagner, *Anal. Chem.*, **21**, 1949, p. 1279-1280.

(6) Lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau.

d'oxyphloridzoside-1 est introduit dans une fiole de Warburg, amené à pH 9,1 et additionné de catalase ([7]). Le dégagement d'oxygène est égal à 85 mm³, soit 51 % du volume attendu d'après la réaction (2).

b. On agite à l'air dans l'appareil de Warburg des solutions d'oxyphloridzoside-1 et des mélanges d'oxyphloridzoside-1 et de phloridzoside dans le tampon purifié alcalin (*fig.* 1). Les volumes d'oxygène absorbés montrent que l'oxyphloridzoside-1 se conduit en catalyseur de l'oxydation du phloridzoside par l'oxygène. Les courbes d'absorption des mélanges renfermant le phloridzoside ressemblent à celles qui sont obtenues en utilisant comme inducteur l'eau oxygénée ([2]), ([8]).

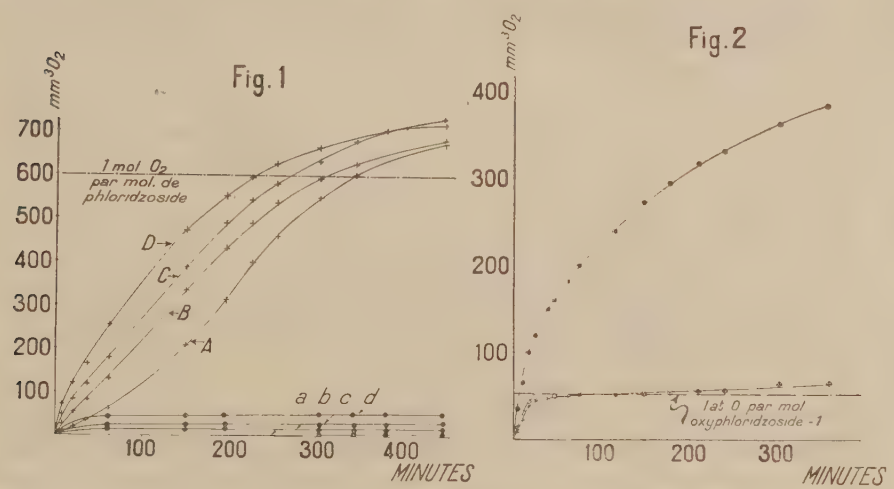


Fig. 1. — Absorption d'oxygène par des mélanges de phloridzoside et d'oxyphloridzoside-1 agités à l'air à pH 9,1; concentration en phloridzoside : $1,06.10^{-2}$ M, concentration en oxyphloridzoside-1 : A = $1,5.10^{-4}$ M; B = 3.10^{-4} M; C = $5,9.10^{-4}$ M; D = $8,9.10^{-4}$ M. Témoins : oxyphloridzoside-1 aux concentrations correspondantes (*a*, *b*, *c*, *d*). Volume : 2,1 cm³. Température : 30° C.

Fig. 2. — Absorption d'oxygène par un mélange de phloridzoside ($3,33.10^{-3}$ M) et d'oxyphloridzoside-1 ($1,46.10^{-3}$ M) agité à l'air à pH 9,1 (....) et par le même mélange en présence de catalase (oooo). Témoin : oxyphloridzoside-1 ($1,46.10^{-3}$ M) + catalase (++++). Volume : 3 cm³. Température : 30° C.

Une expérience analogue est réalisée en présence et en absence de catalase (*fig.* 2). Les volumes d'oxygène absorbés en présence de catalase ([9]) sont abaissés à un atome d'oxygène par molécule d'oxyphlo-

---

([7]) Préparation brute suivant H. Tauber, *Enzymologia*, 26, 1954, p. 311-316.

([8]) La vitesse initiale en présence d'oxyphloridzoside-1 ($8,9.10^{-4}$ M) est du même ordre de grandeur que lorsque l'inducteur est l'eau oxygénée à la concentration de $3,7.10^{-3}$ M ([2]). L'induction ne peut donc être attribuée à une trace d'eau oxygénée ($\leq 10^{-6}$ M) pouvant subsister dans la préparation d'oxyphloridzoside-1.

([9]) La quantité d'enzyme utilisée était capable de décomposer en 1 mn une masse d'eau oxygénée 60 fois plus importante que celle qui pouvait apparaître dans le même temps par autoxydation de l'oxyphloridzoside-1.

ridzoside-1. La présence de catalase dans un milieu renfermant du phloridzoside et de l'oxyphloridzoside-1 empêche donc l'oxydation du phloridzoside par l'oxygène, comme on devait s'y attendre si le catalyseur de cette oxydation est effectivement l'eau oxygénée.

On peut donc considérer comme démontré le mécanisme d'induction précédemment invoqué. Lorsque de petites quantités d'eau oxygénée sont introduites dans une solution alcaline de phloridzoside, de l'oxyphloridzoside-1, réducteur, est formé. A l'air, l'oxyphloridzoside-1 est oxydé par l'oxygène moléculaire; il se forme de l'oxyphloridzoside-2 et de l'eau oxygénée. L'eau oxygénée entre à nouveau dans le cycle et toutes les molécules de phloridzoside présentes sont oxydées par l'oxygène à l'état d'oxyphloridzoside-2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cryométrie des oxydes et chlorures dans le chlorure de sodium fondu.* Note (*) de M. **Jonas Harrison**, transmise par M. Eugène Darmois.

On éprouve quelques difficultés à déterminer le degré de dissociation des sels dans le NaCl fondu; ceci est dû à la faible solubilité de beaucoup de sels et à l'association probable des autres, indiquant par là que nous n'avons pas atteint les limites de dilution nécessaires à l'application théorique de la loi de Raoult. On a vu cependant certains oxydes et chlorures se dissocier complètement.

Cette Note est une suite aux études cryométriques de Petit et Bourlange (1) employant NaCl comme solvant. Le point de fusion de NaCl a été établi à 800°C, la constante cryométrique, K, à 20,5 et la chaleur de fusion calculée par la relation de van't Hoff, est 6 560 cal/mol, comparée à 7 220 cal/mol donné par Perry (2).

1. Les résultats obtenus avec les oxydes sont les suivants :

a. Li_2O, BaO et SrO sont complètement dissociés en leurs particules.

b. CaO montre une tendance à s'ioniser en deux particules à la limite de dilution infinie. La chute rapide de la courbe est attribuée au peu de solubilité de CaO.

c. A la limite de dilution accessible à l'expérience, B_2O_3 ne montre aucune tendance à se dissocier.

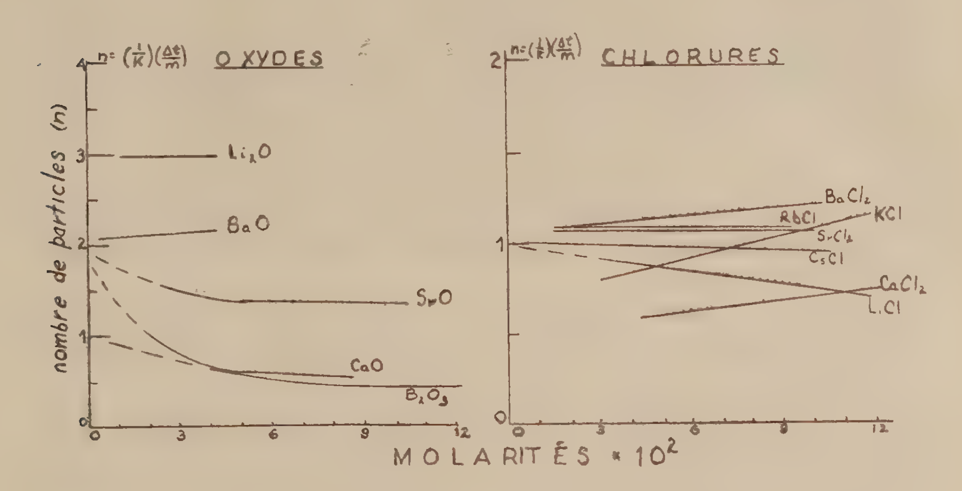
d. Les oxydes suivants ne révèlent pas d'abaissement de température pour des concentrations entre les molarités 0,01 à 0,05 : BeO, MgO, ZnO, CdO, TiO_2, ThO_2, ZrO_2, SiO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, Al_2O_3, Sb_2O_3 et CeO_2. Il

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.

(2) *Chem. Eng. Handbook*, 3e éd., McGraw-Hill Book Co. Inc., New-York, (1950), p. 212.

semblerait que la cryométrie des éléments métalliques des oxydes moins électropositifs que le sodium ne peut s'effectuer dans le chlorure de sodium. Cette supposition est renforcée par le fait que la pente des courbes s'accentue en allant de l'oxyde de lithium à l'oxyde de calcium.



2. Les résultats obtenus avec les chlorures sont les suivants :

a. $BaCl_2$, $SrCl_2$ et CsCl sont complètement ionisés en leurs particules.

b. LiCl montre une tendance vers l'ionisation complète à la limite de dilution infinie, mais la pente de la courbe indique un manque de comportement idéal. Ceci est attribué à la formation de cristaux mixtes comme il s'en forme d'ailleurs avec KCl et $CaCl_2$.

c. Aucune dépression n'a été observée avec $AlCl_3$, $CdCl_2$ et $MgCl_2$. En conséquence, il a été conclu que les chlorures se comporteraient comme les oxydes en ce sens que seuls les éléments métalliques des chlorures plus électropositifs que le sodium pourraient être employés pour les mesures cryométriques dans ce cas. Les autres chlorures n'ont pas été essayés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Essai sur une théorie de la solubilité saline en phase aqueuse. Solubilité des sels de terres rares.* Note de Mme **Geneviève Darmois** et M. **Georges Petit**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le phénomène de la solubilité des sels en phase aqueuse, malgré son observation journalière, possède à l'heure actuelle une théorie encore assez incertaine. Suivant nous, ceci provient de la connaissance imparfaite de la structure électronique *précise* des différentes liaisons dans le cristal, et de l'interférence, dans la dissolution, de nombreux phénomènes antagonistes dont elle est la résultante.

Si l'on remarque avec E. Darmois que le corps dissous est à l'état liquide [1], la dissolution peut être définie comme une fusion de cette substance en présence du solvant, plus précisément de la fusion du complexe soluté-solvant.

On peut penser que cette « fusion » de dissolution, ou dislocation du réseau tridimensionnel du cristal initial, est la résultante d'au moins deux facteurs antagonistes. Le premier étant la liaison covalentielle du réseau tridimensionnel primitif tendant à sauvegarder son intégrité. Le second, qui lui est opposé, étant la solvatation aidant à la dislocation. Ce second fait se comprend d'autant mieux, que, comme l'a fait remarquer l'un de nous [2], la solvatation tend à redonner à l'ion solvaté les caractères d'un atome, l'énergie de solvatation étant approximativement égale à l'énergie d'ionisation.

La solvatation aura une tendance à conférer à l'ion solvaté les caractéristiques énergétiques d'un atome tout en augmentant considérablement ses dimensions.

Ces deux facteurs fondamentaux sont à la fois fonction, dans le cas le plus général, de la structure mal connue de la liaison à couper, c'est-à-dire des natures respectives des anions et cathions, des potentiels d'ionisation et des rayons atomiques.

Dans le cas simple de sels ne différant que par leurs cathions appartenant à la même colonne du tableau périodique, interviennent encore le caractère covalentiel et la solvatation, faisant participer au moins trois paramètres fondamentaux de ce cathion : le numéro Φ; le rayon atomique, le potentiel d'ionisation. Si nous admettons la relation de Cole :

$$\Phi = \frac{KZV}{R^2}$$

où Φ est le degré covalentiel, K, une constante, Z le numéro atomique, V le potentiel d'ionisation, R le rayon atomique.

Il existe un cas cependant, et c'est chez les sels de terres rares, où la faible variation des paramètres permet de bien dissocier les différents facteurs entrant en jeu.

Le facteur Φ doit croître du lanthane au lutétium surtout par suite de l'accroissement du potentiel d'ionisation. On connaît d'ailleurs les variations de positivité de ces métaux.

Mais par suite de la remarque précédente, la solvatation augmentera de même du lanthane au lutétium. Nous avons donc deux facteurs antagonistes dont l'action, s'ils sont de même ordre de grandeur, doit se traduire par une courbe de solubilité passant par un minimum.

---

(1) E. Darmois, *L'état liquide de la matière* (Albin-Michel).

(2) G. Darmois-Sutra, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 834.

Or, c'est ce que l'expérience a révélé à Georges Urbain pour les éthylsulfates ([3]), à Demarçay pour les nitrates ([4]), à K. S. Jackson et Rienäckes pour les sulfates hydratés ([4]) et de même pour les oxalates ([5]), bromates ([6]), où le minimum se situe vers l'europium ou le gadolinium.

Suivant nous, il y a là une preuve expérimentale de l'influence solubilisante de la solvatation en phase aqueuse, et de la complexité du phénomène global, dont il est difficile de discriminer les données élémentaires dans le cas le plus général.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les complexes du cadmium et de l'iode en solutions aqueuses.* Note de M[lles] **Marguerite Quintin** et **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mise en évidence, par titrage conductimétrique de NaI par $Cd(NO_3)_2$ et inversement, de l'existence en solution de CdI^+, CdI_2, CdI_3^- et $CdI_4^=$.

On sait que l'ion Cd^{++} est susceptible de donner des complexes, la coordinance étant généralement quatre. P. Job ([1]), le premier, a mis en évidence, par l'étude des spectres d'absorption, la présence de l'ion CdI_4 dans les mélanges $KI — Cd(NO_3)_2$. Mais, les énergies de liaisons des quatre covalences devant être sensiblement égales ([2]), ([3]), il est possible que CdI^+, CdI_2 et CdI_3^- existent successivement ou simultanément dans certaines conditions.

Nous avons cherché à mettre ces formes intermédiaires en évidence en étudiant la variation de la conductibilité d'une solution NaI au cours d'additions progressives d'une solution $Cd(NO_3)_2$.

La conductibilité est mesurée à l'aide d'un montage de Kohlrausch de précision (mieux de $\pm$ 0,1 %); la température étant fixée à $\pm$ 0,05° C. L'eau est bidistillée dans un appareil en quartz et les produits purifiés par cristallisations successives. On a vérifié que la cellule de titrage utilisée, dont les bras d'arrivée du courant sont très écartés l'un de l'autre, ne présente aucun effet de fuite. Lorsqu'il y a variation de volume par addition du réacti titrant, la valeur mesurée est corrigée pour l'effet de dilution.

La figure 1 reproduit l'une des courbes obtenues. On voit qu'elle présente

---

([3]) V. Pascal, *Traité de chimie minérale*, 8, p. 77.

([4]) *Chem. Soc.*, 1930, p. 1687-1691.

([5]) E. Bodlander, *Beitrage Z. systematik d. selt. Erden Dissert. Berlin*, 1915, p. 33.

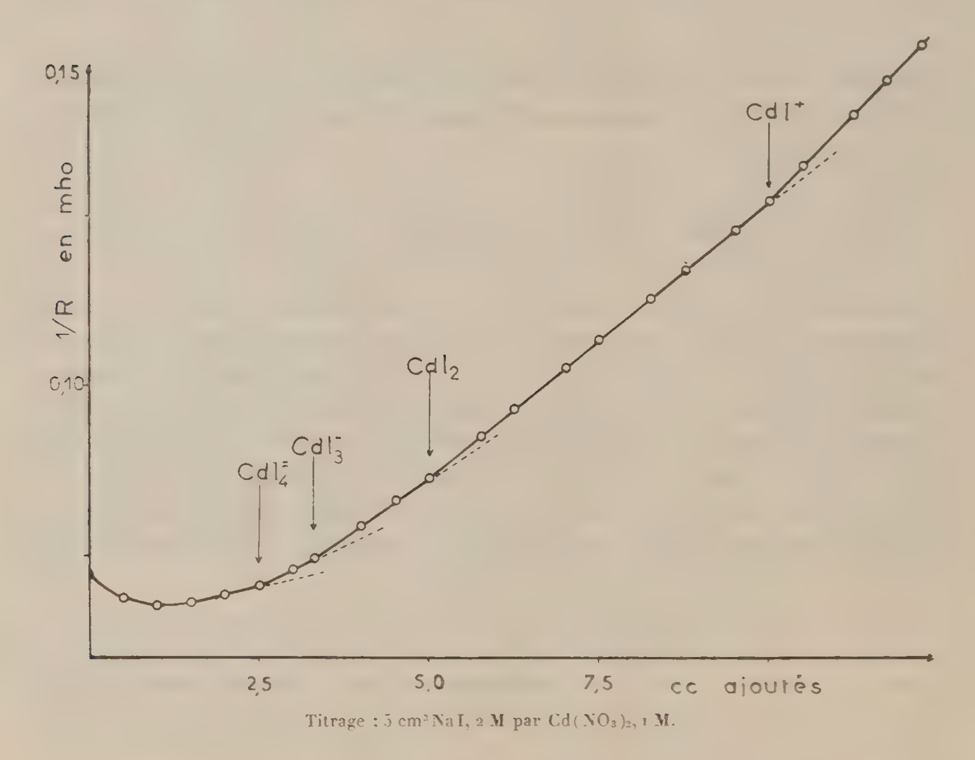
([6]) Jordan et Hopkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 2614-2623; 30, 1908, p. 182; 34, 1912, p. 757.

([1]) *Ann. Chimie*, 10e série, 11, 1928, p. 115.

([2]) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1367.

([3]) R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 40, 1932, p. 55.

quatre points anguleux nets, surtout quant aux deux premiers, et qui correspondent exactement à CdI_4^{-}, CdI_3^{-}, CdI_2 et CdI^{-}. Le début arrondi de la courbe indique la superposition d'un autre équilibre à celui de formation de CdI_4. Étant donné que, lors de l'addition des premières gouttes de $Cd(NO_3)_2$, la solution se trouve très diluée en ions Cd^{--}, il y a hydrolyse. Or ce phénomène s'accompagne, comme dans le cas de tous les métaux de transition [1], de l'apparition d'un complexe, vraisemblablement $CdIOH, 2H_2O$, et régresse au fur et à mesure de l'addition de réactif.



Titrage : 5 cm³ NaI, 2 M par $Cd(NO_3)_2$, 1 M.

Par titrage en sens inverse, c'est-à-dire addition de NaI à $Cd(NO_3)_2$, seuls les deux points d'équivalence relatifs à CdI^{-} et CdI_2 sont très marqués.

En fin de titrage, la variation de volume entraîne une correction de dilution dont la validité est discutable si elle devient trop grande. Ce qui explique, dans les deux cas, l'incertitude sur les deux derniers points anguleux.

Quoi qu'il en soit, les mesures conductimétriques permettent de conclure à l'existence, dans les solutions $NaI—Cd(NO_3)_2$, des quatre formes théoriquement possibles : CdI^{+}, CdI_2, CdI_3 et $CdI_4^{=}$.

---

(1) M. Quintin, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 1657; **201**, 1935, p. 1176.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une modification de la méthode de la fonction de formation dans le cas de l'étude des complexes métalliques des acides aminés.* Note de M. **Jean Curchod**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de Bjerrum ne s'applique qu'à l'étude des complexes successifs d'un même agent complexant. Nous l'avons modifiée de façon à pouvoir l'utiliser dans le cas des acides aminés qui comportent trois formes complexantes en équilibre.

Contrairement à certains auteurs qui n'envisagent que les seuls complexes formés à partir de l'ion négatif d'un aminoacide, nous avons modifié la méthode de la fonction de formation indiquée par J. Bjerrum [1] de façon à tenir compte d'une part du fait que l'agent complexant peut exister sous quatre formes différentes, d'autre part des complexes formés à partir de deux ions distincts : l'ion dipolaire ($R^{\pm}$) et l'ion négatif (R^-).

1° *Expression de la « fonction de formation » dans le cas de l'existence des complexes formés uniquement à partir de l'ion* R^-. — L'expérience consiste à titrer par une base, un mélange acide aminé-sel de cuivre et à mesurer le pH, le mélange ayant été préalablement amené à un pH assez bas par une addition convenable d'acide.

Nous appelons c_0 la concentration initiale en Cu^{++}, ac_0 la concentration initiale en (H^+), mc_0 la concentration initiale en acide aminé et xc_0 la concentration en potasse à un instant donné.

La « fonction de formation » (nombre moyen de groupements complexants liés à un atome central) est égale dans le cas de deux complexes CuR^+ et CuR_2 à

$$\bar{n} = \frac{(CuR^+) + 2(CuR_2)}{c_0}.$$

En nous servant des relations exprimant les concentrations en cuivre total et en acide aminé total, de l'électroneutralité de la solution ainsi que des deux constantes de dissociation K'_A et K'_B de l'aminoacide on établit l'expression suivante de la fonction de formation :

$$(1) \qquad \bar{n} = \frac{[xc_0 - ac_0 + (H^+) - (OH^-)]}{c_0\left(1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}\right)}\left[1 + \frac{K'_A}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K'_B}\right] - m\,\frac{\frac{K'_A}{(H^+)} - \frac{(H^+)}{K'_B}}{1 + 2\frac{(H^+)}{K'_B}}.$$

En tenant compte de cette relation, la concentration en ion négatif de l'aminoacide est donnée par :

$$(2) \qquad (R^-) = \frac{c_0(m - \bar{n})}{1 + \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{(H^+)^2}{K'_A K'_B}}.$$

(1) *Metal Ammine formation in aqueous solution*, Haase and Son, Copenhague, 1941.

Si l'on construit la courbe (dite « courbe de formation ») $n = f[-\log(\mathrm{R}^-)]$ on peut par trois méthodes différentes indiquées par Bjerrum obtenir les constantes de dissociation K'_1 et K'_2 des deux complexes envisagés.

2. *Expression de « la fonction de formation » dans le cas de la coexistence de complexes formés à partir de deux groupements complexants différents* R^- *et* R^-.

Étant donné la coordinance du cuivre, il y a théoriquement cinq complexes possibles : deux formés à partir de l'ion dipolaire, deux formés à partir de l'ion négatif et un mixte. Ce sont CuR^{++}, CuR_2^{++}, CuR^+, CuR_2 et CuR_2^+ dont les constantes apparentes de dissociation sont K_1, K_2, K'_1, K'_2 et K''_2.

En utilisant les mêmes notations que dans le paragraphe précédent et en appelant n' et $(\mathrm{R}^-)'$ la fonction de formation et la concentration en ion négatif dans ce cas, on établit que

$$(3)\qquad n' = \left[\frac{xc_0 - ac_0 + (\mathrm{H}^+) - (\mathrm{OH}^-) + (\mathrm{CuR}^{++}) + (\mathrm{CuR}_2^+) + 2(\mathrm{CuR}_2^{++})}{c_0\left(1 + 2\dfrac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}'_\mathrm{B}}\right)}\right] \times \left[1 - \frac{\mathrm{K}_\mathrm{A}}{(\mathrm{H}^+)} - \frac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}'_\mathrm{B}}\right] - m\,\frac{\dfrac{\mathrm{K}'_\mathrm{A}}{(\mathrm{H}^+)} - \dfrac{(\mathrm{H}^-)}{\mathrm{K}_\mathrm{B}}}{1 + 2\dfrac{(\mathrm{H}^-)}{\mathrm{K}'_\mathrm{B}}}$$

Cette expression n'est pas directement calculable mais nous avons néanmoins réussi à résoudre le problème en opérant de la façon suivante :

Si l'on retranche membres à membres les équations 1 et 3, et en introduisant les constantes de dissociation des cinq complexes (exprimées par rapport à l'ion négatif (R^-) on obtient la relation :

$$(4)\quad \bar{n} + (\bar{n} - 1)\frac{(\mathrm{R}^-)'}{\mathrm{K}'_1} + (\bar{n} - 2)\frac{(\mathrm{R}^-)'^2}{\mathrm{K}_2} + \left[\bar{n} - \frac{\dfrac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}'_\mathrm{B}} - \dfrac{\mathrm{K}'_\mathrm{A}}{(\mathrm{H}^+)}}{1 + 2\dfrac{(\mathrm{H}^-)}{\mathrm{K}'_\mathrm{B}}}\right]\frac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}_\mathrm{A}}\,\frac{(\mathrm{R}^-)'}{\mathrm{K}_1}$$
$$+ \left[n - 2\,\frac{\dfrac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}'_\mathrm{B}} - \dfrac{\mathrm{K}'_\mathrm{A}}{(\mathrm{H}^+)}}{1 + 2\dfrac{(\mathrm{H}^-)}{\mathrm{K}'_\mathrm{B}}}\right]\frac{(\mathrm{H}^+)^2}{\mathrm{K}_\mathrm{A}^2}\,\frac{(\mathrm{R}^-)'^2}{\mathrm{K}_2} + \left[\bar{n} - \frac{1 + 3\dfrac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}'_\mathrm{B}} - \dfrac{\mathrm{K}'_\mathrm{A}}{(\mathrm{H}^+)}}{1 + 2\dfrac{(\mathrm{H}^-)}{\mathrm{K}'_\mathrm{B}}}\right]\frac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}'_\mathrm{A}}\,\frac{(\mathrm{R}^-)'^2}{\mathrm{K}''_2} = 0.$$

On peut également établir entre les grandeurs (R^-) et $(\mathrm{R}^-)'$ l'expression suivante :

$$(5)\quad (\mathrm{R}^-) = (\mathrm{R}^-)' - c\,\frac{\dfrac{(\mathrm{R}^-)}{\mathrm{K}_1}\dfrac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}_\mathrm{A}} + \dfrac{(\mathrm{R}^-)'^2}{\mathrm{K}'_2}\dfrac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}_\mathrm{A}} + 2\dfrac{(\mathrm{R}^-)'^2}{\mathrm{K}_2}\dfrac{(\mathrm{H}^+)^2}{\mathrm{K}_\mathrm{A}^2}}{1 + \dfrac{(\mathrm{R}^-)}{\mathrm{K}_1}\dfrac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}_\mathrm{A}} + \dfrac{(\mathrm{R}^-)}{\mathrm{K}'_1} + \dfrac{(\mathrm{R}^-)^2}{\mathrm{K}_2}\dfrac{(\mathrm{H}^+)^2}{\mathrm{K}_\mathrm{A}^2} + \dfrac{(\mathrm{R}^-)^2}{\mathrm{K}'_2} + \dfrac{(\mathrm{R}^-)^2}{\mathrm{K}''_2}\dfrac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}_\mathrm{A}}}$$
$$\times \frac{1 + \dfrac{\mathrm{K}'_\mathrm{A}}{(\mathrm{H}^+)} + \dfrac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}'_\mathrm{B}}}{\left[1 + 2\dfrac{(\mathrm{H}^+)}{\mathrm{K}_\mathrm{B}}\right]\left[1 - \dfrac{(\mathrm{H}^-)}{\mathrm{K}_\mathrm{A}} - \dfrac{(\mathrm{H}^+)^2}{\mathrm{K}_\mathrm{A}\mathrm{K}_\mathrm{B}}\right]}.$$

Cette équation nous montre qu'en première approximation on peut prendre $(R^-)' = (R^-)$ le deuxième terme du membre de droite étant relativement petit. On peut donc, à l'aide de l'équation (4) et de cinq couples de valeurs n, et $(R^-)' = (R^-)$ calculer des valeurs approchées des constantes K_1, K'_1, ... Puis en utilisant ces valeurs et l'équation (5) nous déterminerons des valeurs de (R^-) meilleures que les premières utilisées, nous recommencerons le calcul. Par un certain nombre d'approximations successives, on peut ainsi parvenir à une bonne détermination des constantes de dissociation des cinq complexes.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le mécanisme de la pulvérisation cathodique des conducteurs électrolytiques. Cas d'une solution diluée.* Note de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Eugène Darmois.

A la suite de nos travaux (1) et des interprétations qui en ont été données (2), (3), il ne paraît pas douteux que l'émission des particules par la cathode liquide est étroitement liée au processus de décharge des anions à l'interface liquide-gaz. Alors que, dans le cas de l'électrolyse à électrodes plongeantes le mécanisme de la décharge des ions a fait l'objet d'études approfondies et de théories cohérentes (4), (5), on ne trouve, dans le cas de l'électrolyse par étincelle ou par décharge luminescente rien de bien établi malgré les résultats récents de Klemenc (6), (7), (8).

Nous savons que la pulvérisation du liquide est d'autant plus importante que celui-ci contient davantage d'ions et qu'en solution très diluée, elle est pratiquement inobservable. Nous allons rechercher pourquoi il en est ainsi en traitant d'abord le cas, dans cette Note, des solutions diluées :

Dans le cas des électrolytes minéraux qui font croître la tension superficielle, la loi de Gibbs fait prévoir une diminution de la concentration au voisinage de la surface. D'après les vérifications de C. Bouhet (9) celle-ci serait effectivement constituée d'une couche de molécules d'eau sur l'épaisseur de laquelle nous n'avons pas de renseignements précis. En négligeant cette couche d'eau pour évaluer la densité superficielle maximum des ions, on se place donc dans les conditions les plus défavorables. En admettant, pour simplifier, ce qui s'écarte également de la réalité, une répartition des ions aux sommets de cubes

---

(1) *Thèse* (II), *Pub. Sc. et Tech. du Min. de l'Air;* NT **48**, 1953.
(2) E. Darmois, *J. de Chim.-Phys.*, **49**, nos 7 et 8, 1952, C 57.
(3) Mme G. Darmois, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 89.
(4) R. Audubert, *Les ions en solution*, II, Presses Univer., 1955.
(5) G. Sutra et E. Darmois, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1286.
(6) Klemenc, *Chimia*, **6**, 1952, p. 177-180.
(7) Khol et Klemenc, *Monatsh.*, **82**, 1951, p. 1041-1045.
(8) Klemenc, *Z. Electrochem.*, **56**, 1952, p. 198-205.
(9) *Thèse*, Paris, 1930.

élémentaires, on trouve que, dans le cas par exemple d'une solution N/1000 de KCl totalement dissocié, il y a $1,2.10^{18}$ ions des deux signes par centimètre cube, ce qui correspond d'après nos conventions à : $(1,2.10^{18})^{2/3}=1,1.10^{12}$ ions de signes contraires par centimètre carré, soit environ $0,5.10^{12}$ anions.

Par suite de la valeur élevée de la chute cathodique, de l'ordre de 425 V et de la faible épaisseur de l'espace cathodique qui, à la température finale du gaz et à la pression atmosphérique est de l'ordre de grandeur d'un libre parcours moyen électronique, soit 6.10^{-4} cm, la valeur moyenne du champ est de 710 000 V/cm. La valeur du champ sur la cathode liquide peut être approximativement doublée, soit 1 400 000 V/cm. Dans ce champ, sur une surface de 1 cm², il y aura un excès d'anions de : $\sigma_0=\varepsilon_0 E_0/4\pi=0,8.10^{12}$ anions/cm². Dans le cas où la mobilité des ions des deux signes est du même ordre de grandeur, il y a au total : $(0,5+0,4).10^{12}=0,9.10^{12}$ anions/cm² en surface. Or, l'ion Cl^- ayant un rayon a, à sec, de 1,8 Å, dans 1 cm², pourraient tenir côte à côte un nombre d'anions $n=2/a^2\sqrt{3}=3,5.10^{15}$, c'est-à-dire 4 000 fois plus environ que la densité totale des anions calculée plus haut.

Dans ces conditions, les chances pour qu'un ion positif fortement accéléré par le champ dans l'espace gazeux au-dessus de la cathode liquide rencontre un anion de l'électrolyte sont très faibles. Les ions positifs rencontrent généralement une molécule d'eau, très rarement un anion. Ces vues sont en bon accord avec les travaux de Gunther-Schulze ([10]) et d'autres auteurs comme Braunbek ([11]), Klemenc et Milleret ([12]) qui ont étudié la chute cathodique normale V_n avec comme cathodes, des solutions diluées de différents électrolytes. Celle-ci est proportionnelle au travail d'arrachement des électrons $V_n=CW$, (C = constante dépendant de la nature du gaz; pour la vapeur d'eau, C = 103,9). Les chutes cathodiques mesurées sur des solutions diluées d'acide sulfurique, de soude, de potasse, etc. ont approximativement toutes la même valeur : $V_n=425$ V à laquelle correspond le travail d'arrachement des électrons : $W=425/103,9=4,07$ V qui est le travail d'arrachement des électrons de l'eau, valeur très comparable au travail d'arrachement des électrons de métaux comme Cu : 4 V ; Ag : 4,1 V ; Pt : 4,4 V.

Ainsi, en électrolyse par étincelle d'une solution diluée, il paraît bien établi que :

1° Les ions positifs de l'étincelle rencontrent généralement une molécule d'eau et très rarement un anion.

2° Le travail d'arrachement des électrons de l'eau n'est pas plus élevé que le travail d'arrachement des électrons de métaux comme le cuivre, l'argent ou le platine.

---

(10) *Z. für Physik*, **24**, 1924, p. 52.
(11) *Z. für Physik*, **91**, 1934, p. 184.
(12) *Z. Phys. Chem.*, B, **40**, 1938, p. 252.

L'électrolyse doit donc se faire par l'intermédiaire des molécules d'eau superficielles qui reçoivent les chocs des ions positifs. Cependant, il convient de remarquer que ce processus n'est pas identique au schéma de l'électrolyse proposé par P. Jolibois ([13]) et dans lequel n'interviennent que les molécules d'eau d'hydratation des ions. D'après notre calcul, du moins dans le cas des solutions diluées, ce sont des molécules d'eau quelconques de la surface et non spécialement l'eau d'hydratation qui servent d'anode intermédiaire entre la phase gazeuse et la phase liquide. Il en résulte que l'on ne peut étendre ce processus à l'électrolyse par électrodes plongeantes.

En conclusion, dans le cas d'une solution fortement diluée, par suite de la faible densité des anions en surface, les actions électrostatiques qu'exercent sur elle les ions positifs de l'étincelle sont peu importantes, l'électrolyse ayant surtout lieu par l'intermédiaire des molécules d'eau superficielles. Ceci paraît expliquer que la pulvérisation cathodique du conducteur électrolytique soit dans ce cas pratiquement indécelable.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation des structures cristallines au microscope électronique à photoémission.* Note (*) de M. **E. Louis Huguenin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons déjà décrit l'appareil utilisé ([1]). Nous lui avons apporté des améliorations tant dans l'optique électronique (ce que montre la résolution pratique obtenue voisine de 0,7-0,5 μ) que dans l'appareillage auxiliaire. Nous avons en particulier monté un dispositif amovible de pulvérisation cathodique et, entre les deux lentilles du microscope, un canon d'ions à décharge gazeuse.

L'observation des structures cristallines est liée à la réalisation des deux conditions suivantes :

a. Comme pour toute étude photoélectrique, il faut nettoyer la surface de l'échantillon;

b. Pour un examen métallographique, il faut éliminer la couche amorphe de Beilby dont l'émission est uniforme, au relief près. Nous allons exposer les différentes méthodes essayées.

Recristallisation de la couche de Beilby. - Dans le cas des métaux à point de fusion élevé, il suffit de chauffer jusqu'à obtenir une émission thermique contrastée, de laisser refroidir puis d'éclairer en lumière ultra-

---

([13]) *Bul. Soc. Chim. de Fr.*, 5, 5, n° 11, 1938, p. 1429,.

(*) Séance du 11 juillet 1955.

([1]) Huguenin, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 404.

violette (²). Nous avons ainsi obtenu de belles photographies avec le platine comme nos prédécesseurs et avec le molybdène. Ce traitement élimine la couche de Beilby et laisse l'échantillon propre. Malheureusement, il ne peut être appliqué aux métaux à point de fusion bas (Ag, Al, Au, Cu, Zn).

Attaque chimique. — Une attaque chimique avec un réactif approprié révèle les grains. Mais les contrastes observés sont dus seulement au relief, une pellicule uniformément émissive (probablement de l'oxyde) recouvrant la surface. L'image observée n'apporte aucun renseignement supplémentaire par rapport à celle donnée par le microscope optique.

Attaque ionique. — L'attaque ionique s'est avérée la plus efficace. Nous avons opéré jusqu'à présent avec de l'argon pur.

a. Quand le métal est facilement pulvérisable (cas de l'Ag) et quand la couche de Beilby est peu importante, un décapage par *bombardement ionique* (15 000 V, 100 μA pendant 15 mn) révèle les grains (*fig.* 1). Le contraste est dû au relief, mais une légère différence d'émissivité entre les diverses faces cristallines apparaît aussi.

b. En général, le décapage par bombardement ionique est insuffisant (cas du Zn, Al, Ur). Il faut donc réaliser une attaque plus énergique. A cet effet nous avons monté entre le wehnelt de l'objectif et l'objet un dispositif amovible permettant de faire une *pulvérisation cathodique* localisée (*fig.* 2) (*ob.*, objet; *w.*, wehnelt; *a.*, anode; *co.*, coupelle en acier inoxy-

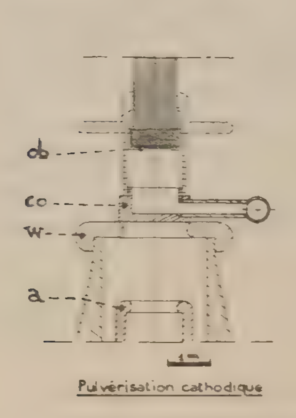


Fig. 2.

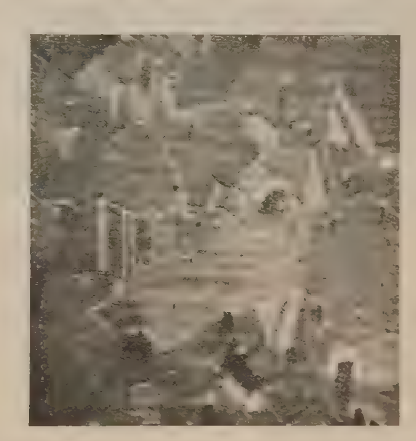


Fig. 3.

dable). Les conditions de fonctionnement varient avec le métal. Par exemple sur un échantillon de cuivre, d'épaisseur 3/10ᵉ de millimètre,

(²) GROSS, *Z. Phys.*, **105**, 1937, p. 734; MAHL et POHL, *Z. tech. Phys.*, **16**, 1935, p. 219-221.

Fig. [illegible] — [illegible]

Fig. [illegible] — [illegible]

une pulvérisation sous 2 000 V, 1,5-2 mA pendant 10 mn enlève une épaisseur de 1 μ environ. C'est un procédé efficace que nous employons systématiquement, mais il présente l'inconvénient de laisser « remonter » le métal sur la surface de l'échantillon qui est ainsi recouverte par une fine pellicule.

c. Pour supprimer cette pellicule, nous faisons suivre la pulvérisation par un bombardement ionique (*voir* plus haut). Au point d'impact des ions, le métal présente des contrastes par demi-teintes qui peuvent être accentués par un léger chauffage (200° environ). La figure 3 représente un échantillon d'argent ainsi traité. Autour du point d'impact des ions, on observe une contamination sélective (*fig.* 4, or recuit). En faisant varier les conditions de fonctionnement du canon, on peut obtenir des contrastes plus ou moins durs.

ÉLECTROMÉTALLURGIE. — *Préparation par électrolyse ignée des alliages du germanium avec le nickel, le fer et le manganèse.* Note de Mme **Marie-Jeanne Barbier-Andrieux**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Aucune recherche sur l'élaboration des alliages du germanium par électrolyse de bains fondus n'a été entreprise; ils ont été, jusqu'à présent, préparés par synthèse directe.

Dans une précédente Note [1] j'ai montré, en collaboration avec J.-L. Andrieux, que le germanium peut être obtenu en électrolysant soit l'oxyde GeO_2 dissous dans les borates ou les silicates alcalins fondus, soit le digermanate de sodium additionné de fluorure de sodium dans les proportions suivantes : $1/4\,(2\,GeO_2, Na_2O) + NaF$.

J'ai essayé d'appliquer ces procédés à la préparation des alliages binaires du germanium. J'ai constaté que l'emploi de bains à base de borates ou de silicates alcalins conduit généralement à l'obtention d'alliages contenant du bore ou du silicium; par contre, les bains de germanates alcalins, dans lesquels les oxydes métalliques se dissolvent facilement, m'ont donné de meilleurs résultats.

Le dispositif expérimental est le même que celui décrit précédemment [1].

Pour préparer les alliages Ge-Ni, j'ai effectué à 950-1000° C, avec une intensité de 15 A, sous une tension de 1,5 à 2 V, une série de huit essais, de durée comprise entre 45 et 60 mn. Les bains avaient la composition moléculaire suivante : $m\,(2GeO_2, Na_2O) + n\,NiO + NaF$. Les proportions des oxydes GeO_2 et NiO varient d'un essai au suivant : m décroît de 5/100 à 1,5/100, tandis que n croît de 1,7/100 à 18/100.

---

[1] J.-L. Andrieux et M. J. Barbier-Andrieux, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2104.

Voici la composition des alliages obtenus, représentée par le rapport atomique Ni/Ge en fonction du rapport moléculaire NiO/GeO_2 caractérisant le bain :

NiO/GeO_2 mol. bain .	0,17	0,33	0,66	1,33	2	3,3	4	6
Ni/Ge atom. alliage...	0,76	1,12	1,12	1,89	2,51	3,66	3,77	4,84

Les trois échantillons les moins riches en nickel ont l'aspect de lingots fondus, les autres se présentent sous forme de petits cristaux.

L'examen aux rayons X, basé sur les données des différents auteurs [2], [3], [4], permet de déceler dans les produits la présence des phases intermétalliques NiGe, Ni_2Ge ou de solutions solides de germanium dans le nickel titrant 20,3 à 25,2 %, en poids, de germanium. Mais aucun échantillon n'a une composition chimique correspondant exactement à la formule Ni_3Ge. La surstructure Ni_3Ge [4], analogue à Cu_3Au, serait d'ailleurs difficile à distinguer d'une solution solide à cause des pouvoirs diffusants très voisins du nickel et du germanium.

Dans le but d'obtenir les alliages Ge-Fe, j'ai, d'autre part, électrolysé à 1100-1150° C des bains de composition suivante :

$$m(2\,GeO_2,\ Na_2O) + n\,Fe_2O_3 + NaF.$$

Onze essais ont été effectués pour des valeurs de m décroissant de 3/60 à 0,5/60 et des valeurs correspondantes de n allant de 0,2/60 à 4/60. L'intensité était de 15 A, la tension de 1,7 à 2,2 V et la durée comprise entre 40 et 50 mn. Les résultats sont les suivants :

$1/2\,Fe_2O_3/GeO_2$ mol. bain	0,06	0,12	0,25	0,50	0,75	1	1,5	2	3	4	8
Fe/Ge atom. alliage.	0,47	0,51	1,01	1,58	1,78	1,81	1,96	2,25	3,63	9,81	16,3

Les produits sont recueillis soit sous forme de globules fondus, soit à l'état de poudre cristallisée.

Dans ces échantillons apparaissent successivement toutes les phases signalées jusqu'à présent [2], [3], [5] : $FeGe_2$, Fe_2Ge et des solutions solides de germanium dans le fer α titrant entre 7,4 et 11,5 %, en poids, de germanium.

Les clichés (rayonnement $K\alpha$ du cobalt) des alliages de compositions Fe/Ge atomiques égales à 1,96 et 2,25 comportent, à côté des raies fortes caractérisant Fe_2Ge, des raies d'intensité moyenne cadrant sensi-

---

(2) K. Ruttewit et G. Masing, *Z. Metallk.*, 32, 1940, p. 56.

(3) F. Laves et H. Wallbaum, *Z. angew. Mineral.*, 4, 1942, p. 17.

(4) H. Pfisterer et K. Schubert, *Z. Metallk.*, 41, 1950, p. 358.

(5) H. Wallbaum, *Z. Metallk.*, 35, 1943, p. 218.

blement, en position, avec celles du fer γ. Mais comme le domaine d'existence de la phase γ est très étroit [6] et situé entre 910 et 1400° C, il est probable qu'il s'agit d'une surstructure nouvelle, du type Cu_3Au, comparable à la phase Ni_3Ge du système Ni-Ge.

Enfin, l'électrolyse à 1050° C avec une intensité de 20 A sous une tension de 2 à 2,5 V, du digermanate de sodium fondu additionné d'oxyde MnO et de fluorure de sodium dans les proportions : $m(2GeO_2, Na_2O)+n MnO+NaF$ (où m décroît de 1,5/30 à 0,5/30 tandis que n croît de 1/30 à 4/30) m'a permis d'isoler une série d'alliages Ge-Mn. Les essais, poursuivis pendant 50 à 60 mn, ont donné les résultats suivants :

MnO/GeO_2 mol. bain .	0,33	0,66	1,33	2	2,66	3,33	4
Mn/Ge atom. alliage...	0,04	0,28	0,62	1,07	1,18	1,44	1,49

Aux rayons X, on décèle dans tous ces alliages, se présentant sous forme de petits globules fondus, le système de raies du composé Mn_5Ge_3 [7], juxtaposé aux raies, plus ou moins intenses, du germanium. Je n'ai pas obtenu les phases, plus riches en manganèse, dont l'existence a été signalée [8].

Ces exemples montrent qu'il est possible de préparer par électrolyse ignée toute une gamme de composés binaires du germanium.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Retour sur l'effet de la liaison chimique sur la densité électronique*. Note (*) de Mmes **Sylvette Besnainou**, **Monique Roux** et M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

La courbe représentative de la variation de la densité électronique (obtenue théoriquement ou expérimentalement) le long de la ligne qui joint deux noyaux identiques d'une molécule présente habituellement un minimum situé vers le milieu du segment. Quand, à partir de ce point, on s'écarte perpendiculairement à la dite ligne des noyaux, on observe souvent une baisse de la densité électronique. On est donc autorisé à dire que *la liaison chimique correspond à un col de densité électronique*.

La figure 1 représente la variation de la densité électronique ρ calculée à partir de la fonction d'onde de Coulson et Duncanson [1] dans le cas de la molécule Li_2. Elle se rapporte à un seul quart de plan limité d'une part par la

---

(6) F. Wever, *Naturwiss.*, 17, 1929, p. 304.

(7) L. Castelliz, *Monatsh*, 84, 1953, p. 765-776.

(8) U. Zwicker, E. Jahn et K. Schubert, *Z. Metallk.*, 40, 1949, p. 433-436.

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, A 181, 1943, p. 378.

ligne des noyaux et d'autre part par une médiatrice de cette ligne. Différentes courbes réunissent les points d'égale densité électronique, (les valeurs de ces densités sont données en millionièmes d'unité atomique.)

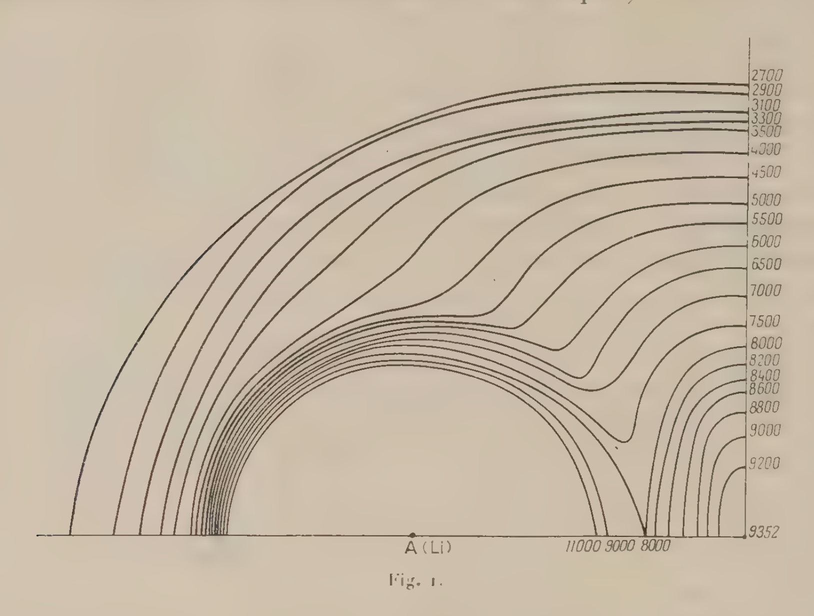


Fig. 1.

On voit qu'ici, au contraire, *à l'idée de liaison chimique s'associe un mont de densité*. Nous avons cherché à préciser l'origine de ce fait. Nous pensons qu'il est lié à ce que la liaison Li_2 est faible. Pour le montrer, nous comparerons d'abord le cas du naphtalène à celui du lithium. Le long des liaisons du naphtalène on trouve, en effet, des cols de densité. La forme de la variation de la fonction

$$\delta(M) = \rho(M) - \rho^f(M).$$

introduite antérieurement [2] le long d'une ligne de noyaux est sensiblement la même pour Li_2 et pour les liaisons CC du naphtalène. Elle présente l'aspect de la figure 2*a*. La liaison chimique se traduit donc toujours par un apport maximum d'électrons au centre du segment.

Si la liaison est forte, la courbe représentative de la fonction $\rho^f(M)$ résulte de la superposition d'atomes rapprochés et présente en son milieu une forte courbure (*fig.* 2*b*). La fonction ρ qui résulte de l'addition de ρ^f et de δ ne présente pas alors de maximum.

---

(2) M. Roux et R. Daudel, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 90; (on notera qu'à la suite d'une erreur matérielle, il y a lieu de multiplier par six les valeurs données dans cette Note; mais les conclusions restent inchangées).

Si la liaison est faible, la courbe représentative de la fonction ρ^f est, au contraire, peu courbe dans sa zone centrale, et l'addition de la fonction δ fait apparaître un maximum (*fig.* 2 *c*).

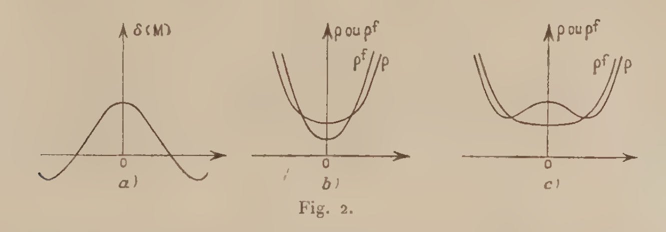


Fig. 2.

On a vérifié qu'en calculant la densité ρ pour une molécule de lithium supposée plus courte que la molécule réelle, on voit diminuer l'importance du mont de densité.

Il serait intéressant de contrôler par l'expérience les résultats théoriques annoncés ici, puisque les approximations habituelles à ces types de calcul n'en permettent pas la garantie absolue.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une réaction d'oxydoréduction de l'ester oxalacétylglycolique (ester acétoxy-butanonedioïque) en milieu alcalin.* Note de MM. **Elias El-Kik** et **Henry Gault**, transmise par M. Marcel Delépine.

Dans deux Notes successives à l'Académie des Sciences (1), nous avons décrit un mode de préparation des esters oxalglycolique et oxalacétylglycolique sous leurs formes cétoniques :

$$H_5C_2OCO-CO-\underset{\displaystyle OH}{CH}-COOC_2H_5 \qquad \text{et} \qquad H_5C_2OCO-CO-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH}-COOC_2H_5$$

et énoliques :

$$H_5C_2OCO-\underset{\displaystyle OH}{C}=\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}-COOC_2H_5 \qquad \text{(ester dihydroxyfumarique ou butènediol-2.3 dioïque)}$$

et

$$H_5C_2OCO-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}=\overset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{|}{C}}-COOC_2H_5 \qquad \text{(ester acétoxy-hydroxyfumarique).}$$

(1) H. Gault et E. El-Kik, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 816; 240, 1955, p. 536.

Nous avons pu, plus récemment, établir l'identité de l'ester dihydroxyfumarique et des esters de Fenton ([2]) par la comparaison de leurs spectres infrarouges. Quant à l'ester oxalacétylglycolique, son étude spectrophotométrique infrarouge, faite par M. Henry au laboratoire de M. Barchewitz, nous a amenés à le considérer comme un mélange d'une forte proportion de cétoalcool et d'une petite quantité de la forme ène-diol.

D'autre part, nous avons observé que l'ester oxalacétylglycolique, *en milieu fortement alcalin*, subit, en même temps qu'une désacétylation, une réaction d'oxydoréduction génératrice d'acide oxalique et d'ester oxalacétique.

$$\begin{array}{l} \quad\ OCOH_3 \\ \quad\ \vert \\ O{=}C{-}CH{-}COOC_2H_5 + aq. \\ \ \ OC \\ \quad \diagdown OC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} COOH \\ \vert \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} OC{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \\ \vert \\ OC \\ \ \diagdown OC_2H_5 \end{array} + CH_3COOH$$

Voici le mode opératoire que nous avons suivi :

A une solution éthérée d'ester oxalacétylglycolique (F 94-95°), on ajoute une solution de carbonate de potassium à 33 % (2 mol de CO_3K_2 pour 1 mol d'ester), et l'on agite énergiquement. Il se forme, entre la couche éthérée et la couche aqueuse, un précipité blanc jaunâtre (I) que l'on essore et reprend à l'alcool anhydre bouillant. La solution alcoolique, filtrée, laisse déposer, par refroidissement, des paillettes incolores brillantes dont le point de fusion instantané est 218-220°. Leur mélange avec l'énolate de potassium de l'ester oxalacétique, préparé suivant la technique décrite par l'un de nous ([3]) et recristallisé dans l'alcool, fond au même point, ce qui établit leur identité.

Si, d'autre part, on acidifie directement par l'acide chlorhydrique le précipité (I), on recueille, après extraction à l'éther et évaporation de la solution éthérée, un liquide incolore, distillant à 132° sous 24 mm Hg, qui donne une coloration rouge avec le perchlorure de fer, et n'est plus réducteur : caractéristiques de l'ester oxalacétique.

De plus, en essayant de condenser le formaldéhyde (formol 35 %) avec l'ester oxalacétylglycolique en présence de carbonate de potassium, nous avons obtenu l'ester cétobutyrolactone-carboxylique (F 108°), produit de condensation normal, dans les mêmes conditions, du formaldéhyde avec l'*ester oxalacétique*.

Tout se passe donc comme si un certain nombre de molécules de l'ester

---

([2]) H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.*, **65**, 1894, p. 899; S. Goodwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 5599.

([3]) H. Gault, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1946, p. 295.

oxalacétylglycolique étaient oxydées en acide oxalique, aux dépens d'autres molécules réduites en ester oxalacétique.

L'étude du mécanisme de cette réaction est en cours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de l'action de l'éthylate de sodium et de divers dérivés sodés sur des chlorures tertiaires aliphatiques-1.1 diméthylés.* Note de M. **Jean Landais**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les éthers chlorhydriques tertiaires $(CH_3)_2{=}C(Cl){-}(CH_2)_{n-1}CH_3$, en milieu alcoolique anhydre, donnent avec les dérivés sodés C_2H_5ONa, CH_3COONa, $NaOH$ des réactions du premier ordre. Il semblerait que nous soyions en présence de réactions vraiment monomoléculaires dont le type sera précisé ultérieurement.

L'étude cinétique [1] de l'action du nitrate d'argent sur la série des éthers chlorhydriques $(CH_3)_2{=}C(Cl){-}(CH_2)_{n-1}{-}CH_3$ a montré que l'ordre de la réaction évolue de 2 à 1 entre le premier et le neuvième terme et reste ensuite égal à 1 avec une vitesse indépendante de *n*. Nous avons cherché à voir ce que devenaient les choses lorsqu'on considère des réactions telles que celles de $C_2H_5O\,Na$, $NaOH$, $CH_3\,COONa$ qui ressortissent certainement à un processus réactionnel différent.

Nous avons étudié l'ordre des réactions de ces divers éthers chlorhydriques avec des dérivés sodés en fonction des facteurs température et concentration, toujours en milieu alcoolique pur. Nous avons suivi les réactions en mesurant la vitesse de minéralisation de l'halogène sans nous préoccuper jusqu'ici de la nature de la molécule organique engendrée (éther-oxyde ou carbure éthylénique).

Pour le chlorure de diméthyl décyle nous avons étudié la réaction avec l'éthylate de sodium en fonction des facteurs suivants :

1° température;

2° concentration totale;

3° concentration relative des réactifs.

1. La réaction en milieu alcoolique absolu du chlorure de diméthyl-décyle et de l'éthylate de sodium, pris en quantités stoechiométriques, est du premier ordre $K_1 = 0{,}46 \cdot 10^{-3}$. Le domaine des températures étudiées allait de 60 à 90°, de 5 en 5°. C'est à 65°, température que nous utiliserons toujours par la suite, que les valeurs trouvées se rapprochent le plus de celles de l'ordre 1.

2. Les réactifs, chlorures de diméthyl-décyle et éthylate de sodium,

---

(1) C. Prévost et Mlle É. Singer, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 17, 1950, p. 1068.

étaient encore pris en quantités équimoléculaires (1/1000e de mol). Les concentrations de chacun d'eux étaient N, N/2, N/4, N/6, N/10 et la température 65°. Les courbes donnant la quantité de chlore minéralisé en fonction du temps sont sensiblement identiques pour toutes les concentrations et correspondent à $K_1 = 0{,}46.10^{-3}$.

3. En laissant les quantités de chlorure de diméthyl-décyle (1/1000e de mol) constantes pour chacun des essais, nous avons fait varier les quantités d'éthylate de sodium de 1/1000e à 15/1000e de mol. La réaction reste du premier ordre par rapport au chlorure, mais les vitesses augmentent légèrement.

Nous avons repris l'étude précédente avec la soude, l'acétate de sodium et le phénate de sodium.

La réaction à 65° du chlorure de diméthyl-décyle avec la soude alcoolique, en quantités stoechiométriques, en milieu alcoolique absolu et à la concentration N, est du premier ordre $K_1 = 0{,}59.10^{-3}$.

En conservant la même quantité de chlorure de diméthyle-décyle (1/1000e de mol) nous avons augmenté les quantités de soude alcoolique jusqu'à 15/1000e de mol. Comme pour l'éthylate de sodium, la vitesse augmente un peu jusqu'à atteindre un plafond vers 8/1000e de mol. La réaction reste du premier ordre par rapport au chlorure.

Avec l'acétate de sodium à 65°, la réaction est encore du premier ordre. La vitesse de celle-ci est un peu plus grande que pour la soude et l'éthylate de sodium. Cet accroissement de vitesse doit être dû à la petite quantité d'eau (1/10e) que nous avons dû ajouter pour permettre la dissolution de l'acétate de sodium.

Avec le phénate de sodium les résultats sont encore très sensiblement les mêmes.

Nous avons poursuivi notre étude par celles des chlorures homologues : chlorures de diméthyl-heptyle, pentyle, butyle, propyle et chlorure de tertiobutyle. Les conditions étaient les mêmes que pour l'étude du chlorure de diméthyl-décyle, soit : température, 65°; solvant : alcool absolu ; réactif : éthylate de sodium. Pour des quantités stoechiométriques de chacun des réactifs les réactions sont du premier ordre, les constantes sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec le chlorure de diméthyl-décyle :

	K_1.
Chlorure de diméthyl-heptyle...........	$0{,}60.10^{-3}$
» » pentyle...........	$0{,}68.10^{-3}$
» » butyle............	$0{,}65.10^{-3}$

Par contre, nous avons rencontré dans l'étude du chlorure de tertiobutyle des résultats non reproductibles. Nous avons envisagé toutes les

causes d'erreurs expérimentales auxquelles on pourrait logiquement attribuer les anomalies sans avoir réussi ni à les déceler ni à les éviter.

En conclusion, en dépit de l'anomalie assez étrange constatée pour $n = 1$ et $n = 2$, il semble que les réactions des dérivés sodés avec les éthers chlorhydriques

$$(CH_3)_2{=}\underset{\substack{|\\ Cl}}{C}{-}(CH_2)_{n-1}{-}CH_3$$

soient réellement du premier ordre dans le temps et en fonction de la concentration initiale. Il semblerait donc que nous soyions en présence de réactions vraiment monomoléculaires.

Ceci s'expliquerait bien dans l'hypothèse de la formation d'un carbure éthylénique par destruction d'un pseudomère éventuel

$$(CH_3)_2{=}\underset{\substack{|\\ ClH^{\oplus}}}{C}{=}\underset{\ominus}{CH}{-}(CH_2)_{n-1}{-}CH_3.$$

La formation de ce pseudomère, considérée comme phase lente, en présence d'une quantité suffisante de réactif antagoniste, imposerait l'ordre 1 (transposition intramoléculaire) et l'indépendance pratique de la vitesse vis-à-vis de l'anion qui apporte le métal. Nous nous proposons d'entreprendre l'étude chimique qui confirmerait cette hypothèse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle préparation d'acides éthyléniques à partir de carbinols β.β-dichlorovinyliques.* Note de MM. **Marc Julia** et **Jean-Marie Surzur**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'action des alcalis sur les éthers tétrahydropyrannylés des carbinols β.β-dichlorovinyliques conduit, d'une façon générale, à des acides éthyléniques.

Dans une précédente Note [1], nous avons montré que la potasse méthanolique transformait les carbinols acétyléniques ω-chlorés (I), dont le groupe OH est protégé sous forme d'éther α-tétrahydropyrannylé, en acides éthyléniques

$$\underset{(I)}{RR'C(OH)-C\equiv CCl.}$$

Nous avons pu étendre cette réaction aux carbinols acétyléniques dérivés de l'acétophénone et de la méthylisobutylcétone qui ont donné respectivement l'acide β-méthylcinnamique F 96° (litt. : F 98°,5) et un mélange d'acides

(1) M. Julia et J. M. Surzur, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1130.

diméthyl-3.5 hexénoïques α et β. Ce mélange a été hydrogéné en acide saturé identifié par son sel de S-benzylthiouronium (F 142°) avec un acide préparé par la réaction de Reformatski au bromacétate d'éthyle sur la méthylisobutylcétone puis hydrogénation. Les rendements ont pu être améliorés jusqu'à 60-70 % comptés sur les carbinols (I).

L'un de nous [2] en collaboration avec Sir Ian Heilbron et E. R. H. Jones avait préparé autrefois des carbinols dichlorovinyliques (II) : la méthyl β.β-dichlorovinylcétone était obtenue par condensation du chlorure d'acétyle sur le chlorure de vinylidène et l'action des magnésiens sur cette cétone conduisait aux carbinols (II).

$$RR'{-}C(OH){-}CH{=}CCl_2 \quad (II) \qquad\qquad RR'C{=}CH{-}COOH \quad (III)$$

Malheureusement, le traitement par un acide minéral dilué, qui transforme les monochlorovinylcarbinols en aldéhydes [3], [4], n'avait pas transformé les dichlorovinylcarbinols (II) en acides (III) [2]. Nous avons repris l'étude des carbinols (II) en considérant que par action d'une molécule d'alcali, ils pourraient être transformés en carbinols acétyléniques ω-chlorés (I), ce qui nous ramènerait au problème précédent. L'expérience a vérifié ces prévisions.

Les carbinols (II) ont donné facilement des éthers de tétrahydropyrannyle qui ont été transformés par un excès de potasse méthanolique en acides éthyléniques (III). La double liaison est fixée en α du carboxyle si R a un noyau aromatique ou une triple liaison. Dans le cas où R est un radical saturé, on a l'équilibre classique entre acides α et β éthyléniques.

R.	$R{-}C(CH_3)(OH){-}CH{=}CCl_2$.	Éther tétrahydropyrannylé.	$R{-}C(CH_3){=}CH{-}COOH$.
CH_3	52 %	83 %	45 %
	$É_{15}$ 69-72°	$É_{15}$ 126°	F 69°
	n_D^{24} 1,4815	n_D^{21} 1,4815	(Litt. : F 69-70°)
C_2H_5	75 %	88 %	42 %
	$É_{18}$ 82-85°	$É_{15}$ 140-141°	$É_{20}$ 110-114°
	n_D^{23} 1,4825	n_D^{18} 1,4832	n_D^{21} 1,455
C_6H_5	86 %	65 %	41 %
	$É_{0,5}$ 84°	$É_{0,1}$ 108-112°	F 97-98°
	n_D^{20} 1,5660		(Litt. : F 98°,5)
C_5H_{11} $C{\equiv}C{-}$	93 %	88 %	40 %
	$É_{0,5}$ 94°	$É_{0,3}$ 132-134°	F 49°
	n_D^{21} 1,4898	n_D^{22} 1,4885	(Éther de pétrole)

(2) *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1430.

(3) Jones et Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 937.

(4) Marc Julia, *Ann. Chim.*, (12), 5, 1950, p. 595.

L'acide (III), avec le reste acétylénique $R = nC_5H_{11} - C \equiv C -$, a été hydrogéné en acide méthyl-3 décanoïque, $É_{14}$ 154-156°; n_D^{23} 1,4360; ester de *p*-bromophénacyle, F 39°. La littérature (5) indique pour cet acide $É_{15}$ 156°; n_D^{21} 1,4361; ester de *p*-bromophénacyle, F 38,5-39°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminoalcoylation des cétones par des α-cyanoalcoylamines.* Note (*) de Mlle **Henriette Larramona**, transmise par M. Léon Binet.

L'aminoalcoylation des cétones par des α-cyanoalcoylamines qui ne s'effectue qu'en présence de sels de métaux lourds (Ag ou Hg) semble indiquer que l'aminoalcoylation, par ces réactifs, ne se fait pas par un mécanisme S_N2. Nos résultats ne nous permettent pas de choisir entre le mécanisme impliquant une ionisation préalable du réactif et le mécanisme concerté (push-pull).

Le réactif préconisé par Mannich pour aminoalcoyler des composés ayant un hydrogène mobile est un mélange d'aldéhyde et de sel d'amine. On sait que ce réactif donne lieu aux équilibres suivants (1) :

$$R_2NH, HX + -CH=O \rightleftharpoons \underset{(A)}{R_2N-\overset{|}{C}H-X} + H_2O \rightleftharpoons \underset{(B)}{\left[R_2\overset{+}{N}=\overset{|}{C}H\right]}X^- + H_2O.$$

Dans ces conditions, la molécule qui est le siège de l'aminoalcoylation est en présence des composés suivants : les constituants, le pseudo-sel (A), et l'imine du type ammonium quaternaire (B). Il existe actuellement des preuves qui montrent que le réactif au moment même de la réaction d'aminoalcoylation est constitué par un composé d'addition de l'aldéhyde et de l'amine (2), (3), (4). On sait également d'après les travaux consacrés aux composés du type (A) ou (B) que lorsque X est un halogène l'équilibre pseudo-sel-sel est fortement déplacé vers la droite, c'est-à-dire que ces composés se trouvent surtout sous la forme (B) (5). Par conséquent, dans une réaction d'aminoalcoylation effectuée dans les conditions décrites par Mannich, il y a prédominance de la forme (B). Cependant, bien que par ailleurs le composé (B) soit plus polaire et partant, plus actif que le composé (A), aucune étude n'a permis jusqu'à présent, de

(5) Linstead, Lunt, Weedon et Shephard, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3622.

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Bell, Londres, 1953, p. 581.

(2) E. R. Alexander et E. S. Underhill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4014.

(3) M. J. S. Dewar, *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, *Oxford University Press*, Oxford, 1949, p. 138.

(4) S. V. Lieberman et E. G. Wagner, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 1001.

(5) A. Hantzsch et M. Kalb, *Ber. der deutsch. Chem. gesel.*, 32, 1899, p. 3109.

déterminer avec rigueur si le stade d'aminoalcoylation proprement dit se fait par un mécanisme S_N2 [forme agissante (A)] ou bien par un mécanisme unimoléculaire [forme agissante (B)].

Nous avons pensé que la réaction d'aminoalcoylation effectuée avec des aminonitriles serait susceptible d'apporter une contribution à l'étude du mécanisme de cette réaction. En effet, pour les α-cyanoalcoylamines contrairement aux α-haloalcoylamines l'équilibre pseudo-sel-sel est déplacé vers la gauche ([5]). Ainsi dans la réaction d'aminoalcoylation effectuée par ces réactifs, il y aura un très grand excès de la forme (A) par rapport à la forme (B). Nous avons constaté que les α-cyanoalcoylamines mises en présence de composés carbonylés n'ont pas donné, dans différentes conditions expérimentales, la réaction d'aminoalcoylation. Par contre, cette réaction a lieu si on opère en présence de sels de métaux lourds (carbonate d'argent ou carbonate de mercure) ([6]).

Nous avons attribué ce resultat au rôle ionisant des ions Ag^+ et Hg^+. On sait, en effet, que ces ions sont des « inducteurs d'ionisation » de la liaison C—X et C—CN ([7]), ([8]), ([9]). Par conséquent, il semblerait que l'entité active lors d'une réaction d'aminoalcoylation par les α-cyanoalcoylamines, est un composé sinon complètement ionisé (B) du moins très polarisé (C).

$$\left[R_2\overset{+}{N}{=}\overset{|}{C}H\right]CN^-, \qquad \overbrace{R_2N{=}\overset{|}{C}H{-}CN}^{\delta^-}{-}\overset{\delta^+}{Me} \quad (Me{=}Ag,\ Hg).$$
(B) (C)

En d'autres termes, le fait que cette réaction n'a pas lieu en absence d'ions Ag^+ et Hg^+ indique que l'aminoalcoylation par les α-cyanoalcoylamines ne se fait pas par un mécanisme S_N2. Il n'est pas exclu, cependant, que d'autres réactifs soient susceptibles de donner la réaction d'aminoalcoylation par ce mécanisme. Par ailleurs, nos résultats semblent indiquer qu'un des mécanismes possibles de l'aminoalcoylation est le mécanisme du type unimoléculaire, impliquant l'ionisation préalable du réactif. Cependant, le mécanisme concerté (push-pull) ([10]) n'est pas improbable. Afin d'apporter des arguments en faveur de l'un ou de l'autre de ces mécanismes, nous nous proposons d'effectuer la réaction d'aminoalcoylation avec des aminonitriles optiquement actifs.

Partie expérimentale. — Tous les essais d'aminoalcoylation de la propiophénone et de la désoxybenzoïne par le diéthylaminoacétonitrile ou son chlorhydrate en milieu alcoo-

---

([6]) Certaines β-aminocétones se sont désaminées au sein du milieu réactionnel. Dans certains cas la cétone éthylénique ainsi obtenue s'est dimérisée.

([7]) G. Senter, *J. Chem. Soc.*, **97**, 1910, p. 346; **99**, 1911, p. 1049.

([8]) E. D. Hugues, C. K. Ingold et S. Mastermann, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1236.

([9]) B. Tchoubar, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 720.

([10]) C. G. Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 4578; **73**, 1951, p. 2813.

lique anhydre ou hydraté ont échoué. Pour toutes ces expériences, le mélange de produits a été chauffé à reflux pendant 36 h.

La diéthylamino-3 phényl-1 méthyl-2 propanone [1] (chlorhydrate F 134° bloc) a été obtenue avec un rendement de 20 % en chauffant pendant 36 h dans l'alcool à 99 % une molécule de propiophénone, une molécule de diéthylaminoacétonitrile et une molécule de carbonate d'argent. (I) est obtenu avec un rendement de 60 % lorsqu'on effectue cette même réaction avec le carbonate de mercure.

Cette même réaction effectuée avec le diéthylaminoacétonitrile et la desoxybenzoïne conduit à 10 % de phénylacrylophénone [6] qui se dimérise au sein du milieu réactionnel-dimère F 110° [11]. L'aminoalcoylation ne se fait pas en opérant en présence de traces de carbonate d'argent. Ces résultats indiquent que les sels de mercure conviennent mieux que les sels d'argent à cette nouvelle méthode d'aminoalcoylation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos de l'action du diazoacétate d'éthyle sur le phénol.* Note (*) de M. **Evanguélos Baltazzi**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étude de la structure du produit résultant de l'action du diazoacétate d'éthyle sur le phénol. Il est établi qu'il se forme surtout du phénoxyacétate d'éthyle. Hydrazide et phénylhydrazide correspondants. Ce dernier n'est pas identique au produit de l'action de la phénylhydrazine sur le phénoxycétène, considéré par certains auteurs comme le phénylhydrazide de l'acide phénoxyacétique.

Par action du diazoacétate d'éthyle sur le phénol ainsi que sur divers éthers phénoliques mono et polysubstitués, Séarle a obtenu des dérivés du norcaradiène [1]. On sait, en effet, que l'ester diazoacétique réagit avec le noyau aromatique conduisant ainsi aux esters de l'acide norcaradiène-carboxylique (I). Le noyau cyclopropanique peut, dans certaines conditions, disparaître en donnant naissance à deux nouveaux isomères (II), (III), [2] :

—CH_2COOR ← H, —CH_2COOR, H → H_2, —COOR

(II) (I) (III)

En opérant en présence de poudre de cuivre comme catalyseur, l'auteur américain obtint à partir du phénol un liquide, $\acute{E}_{0.4-0.5}$ 77-82°, $n_D^{2?}$ 1,5019, auquel il assigna la structure du 3-hydroxybicyclo-[4.1.0]-2.4-heptadiène-7-carboxylate d'éthyle. Ce composé, étant donné le caractère non saturé du

(11) Dimère décrit par J. Matti et P. Reynaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 603.

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) Searle, Brevet U. S. n° 2.532.575, *Chem. Abstr.*, 45, 1951, p. 3873.

(2) Buchner et coll., *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 31, 1898, p. 402, 2243; ibid., 36, 1903, p. 3516.

norcaradiène, devrait avoir un hydroxyle énolique facilement identifiable. Or, dans les mêmes conditions opératoires et après fractionnements répétés, j'ai obtenu comme produit principal, un liquide $É_{0,02}$ 77-78°, $n_D^{2?}$ 1,5091 (pour $C_{10}H_{12}O_3$, calculé %, C 66,7; H 6,7; trouvé %, C 66,5; H 6,7) dont le comportement chimique et spectral ne correspondait pas à la structure d'un dérivé hydroxylé du norcaradiène. Plusieurs essais dans diverses conditions m'ont donné les mêmes résultats. Son spectre infrarouge ne possède pas de bandes correspondant à un —OH mais, par contre, des bandes correspondant à un ester non conjugué (5,72 μ), à un éther phénolique (8,38 et 9,69 μ) et à un noyau benzénique monosubstitué (13,23 μ); il est identique à celui du phénoxyacétate d'éthyle préparé par la méthode de Fusco et Mazzucchi [3].

Par action de l'hydrate d'hydrazine à 98 % il y a, même à froid, formation d'un hydrazide N° 3533 CT, qui est le même que celui que l'on obtient à partir de ce dernier ester, F 112-113° (primes brillants; eau-éthanol ou éthanol-éther. Pour $C_8H_{10}O_2N_2$, calculé %, C 57,8; H 6,0; N 16,9; trouvé %, C 57,6; H 5,9; N 16,9; spectre infrarouge, bandes : —CONHNH$_2$, 3,42 et 6,06 μ; éther phénolique 8,09 et 9,64 μ; noyau benzénique monosubstitué 13,47 μ). Benzylidène-hydrazone obtenue dans l'acide acétique à 50 % à froid; F 155° (longues aiguilles soyeuses; éthanol; pour $C_{15}H_{14}O_2N_2$, calculé %, C 71,0; H 5,5; N 11,0; trouvé %, C 71,3; H 5,5; N 11,0). Le phénylhydrazide préparé par la méthode de Jones, Halters et Myers [4] est, aussi, identique à celui que l'on obtient à partir du phénoxyacétate d'éthyle. F 180-181° (longues aiguilles incolores; benzène. Pour $C_{14}H_{14}O_2N_2$, calculé %, C 69,4; H 5,8; N 11,6; trouvé %, C 69,5; H 5,8; N 11,5). Par conséquent il est clair que le diazoacétate d'éthyle agit en l'occurence surtout comme agent alcoylant (*cf.* diazomethane). Il est vrai que si le fractionnement du produit de la réaction n'est pas soigneusement répété, on obtient un liquide qui donne un test de Baeyer positif; cependant, si l'on élimine les produits de tête, ou si l'on prépare directement des dérivés solides on se rend compte qu'il s'agit du phénoxyacétate d'éthyle. L'anisole, par contre, donne dans les mêmes conditions le 3-méthoxybicyclo-[4.1.0]-2.4-heptadiène-7-carboxylate d'éthyle décrit par Searle. A côté de ce dernier, j'ai obtenu, en petites quantités, un liquide $É_{0,07}$ 67° fixe, n_D 1,4635, (pour $C_{11}H_{14}O_3$, calculé %, C 68,0; H 7,2; trouvé %, C 67,7; H 7,2) dont le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques d'un ester conjugué (5,81, 7,69 et 8,64 μ) et lequel, de ce fait, serait probablement le cycloheptatriène isomère.

Les hydrazones dérivées de l'hydrazide phénoxyacétique sont faciles à préparer, cristallisent très bien, et fondent nettement, de sorte que ce réactif

---

(3) *Gaz. Chim. Ital.*, 71, 1941, p. 411.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6055.

pourrait être employé pour la caractérisation des aldéhydes et des cétones. Il en sera question dans une prochaine publication.

Hill et ses collaborateurs ([5]) ont obtenu, par action de la phénylhydrazine sur le cétène phénoxyacétique, un composé $C_{14}H_{14}O_2N_2$, F 97-98°, qu'ils ont considéré comme le phénylhydrazide de l'acide phénoxyacétique. De ce qui vient d'être exposé plus haut, il ne semble pas que cette structure soit probable étant donné le que composé obtenu directement à partir de l'ester phénoxyacétique et de la phénylhydrazine possède des caractéristiques très différentes. La structure du produit d'addition de la phénylhydrazine sur le phénoxycétène est à l'étude.

L'activité bactériostatique et tuberculostatique de l'hydrazide phénoxyacétique est négligeable.

GÉOLOGIE. — *Les « terrasses fluviales » des rivières des Alpes-Maritimes.* Note (*) de M. **Jacques Bourcart**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les travaux que Ch. Depéret a consacrés au littoral des Alpes-Maritimes restent à la base d'une théorie générale de l'évolution des continents au cours du Quaternaire. Bien qu'il subsiste fort peu de choses de ses propres observations à Nice, ou de celles du Général de Lamotte en Algérie, invoquées à l'appui de cette doctrine, celle-ci est encore acceptée par la presque totalité des géologues et morphologistes, par suite, semble-t-il, de sa commodité : aux étapes successives : 90-100, 55-60, 25-30 et 10-15 m de la régression progressive du niveau de la mer, correspondraient des paliers ou « terrasses » de même hauteur au-dessus de l'étiage, dans le creusement progressif des vallées.

Mais justement les rivières de la côte niçoise ne présentent jamais de terrasses. Depéret a donc cherché dans la vallée du Rhône qui, fâcheusement, ne présente aucun niveau marin, les corrélations entre plages et terrasses.

Les recherches que j'ai faites dans la vallée du Var semblent éclairer le problème. Il n'existe, dans cette vallée, d'alluvions anciennes, certainement fluviatiles, que dans le bief Ouest-Est entre Entrevaux et les gorges de la Mescla ou en amont du confluent de l'Estéron. Très fortement cimentées, elles sont recouvertes, dans la région de Villars-du-Var, par des coulées boueuses analogues à celles d'origine glaciaire, qui constituent les soi-disant terrasses de la vallée inférieure du fleuve ([1]). Les autres

---

([5]) *Ibid.*, **72**, 1950, p. 2286.

(*) Séance du 4 juillet 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 227.

accumulations quaternaires du bord de la vallée sont des coulées de limons rouges.

Dans la théorie classique, les accumulations de dépôts fluviatiles, isolées ensuite au cours d'un stade de creusement (terrasses), correspondent à une *transgression* (due, pour les auteurs modernes, à une fonte des glaciers). La cause serait une « remontée du niveau de base marin » correspondant exactement à la hauteur de la terrasse au-dessus de l'étiage.

L'expérience des barrages hydrauliques nous a appris que ce type de remblaiement « eustatique » provient de la remontée progressive dans la vallée du sommet du delta qui se forme dans la retenue. Cette remontée est lente et les dépôts sont, en général, très fins.

J. Tricart s'est élevé contre la généralisation de ce mécanisme à toutes les terrasses. Il a montré que le remblaiement du lit, qui après donnera lieu à la formation de « terrasses », provient le plus souvent d'un *excès d'alimentation* de la rivière en matériaux meubles. Une partie lui est apportée par ses affluents, l'autre partie descend directement des berges. Cet afflux de matériaux à certaines époques proviendrait, pour lui, essentiellement du gel des roches aux époques froides du Quaternaire.

J'ai mis en évidence ([2]) les traces de deux époques froides dans les Alpes-Maritimes, mais l'une est au début des écoulements boueux glaciaires, l'autre juste à la fin.

Il semble que ce soit beaucoup plutôt à la *rapide* fusion des glaciers alpins que sont dus les énormes écoulements boueux qui encombrent la vallée. Ces brusques invasions se sont arrêtées à un coude ou à un verrou de la vallée. Mais leur front a laissé filtrer des coulées plus fines qui s'étendent vers l'aval, parfois jusque dans la mer.

Les périodes de stabilité climatique sont, au contraire, marquées par une *profonde altération pédologique* des dépôts : les eaux d'infiltration des pluies les décalcifient, puis les rendent rouges par oxydation. Au contact de la partie altérée, ou transportée et de leur substratum, les coulées de boues jaunes, le calcaire dissous s'est accumulé en formant une *croûte*. Quand les limons rouges recouvrent des sables de plages fossiles, ils sont tous les deux extraordinairement cimentés. Des altérations de même type se font à la surface des argiles qui sont transformées alors en sables (faux-astien de F. Ottmann).

Les limons rouges, lorsqu'ils sont ainsi modifiés, sont entraînés dans les vallées, ou subsistent isolés en témoins d'un ancien paysage. Dans la vallée du Var, les grandes accumulations qui semblent donner des terrasses dateraient donc d'une crise glaciaire (antérieure selon moi à la dernière glaciation).

([2]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 79.

Ce sont les époques interglaciaires qui correspondent à un minimum de transport des alluvions et à la reprise du creusement.

Cette opinion rejoint une ancienne idée de Depéret qui liait les terrasses du Rhône aux moraines frontales des glaciers successifs, idée abandonnée dans la suite pour des raisons théoriques par ses disciples.

MÉTÉOROLOGIE. — *Altimétrie des nuages.* Note de MM. **Robert Bureau** et **Henri Jardy**, présentée par M. Pierre Lejay.

Altimétrie par impulsions lumineuses. « L'écho » lumineux agit sur le spot d'un oscilloscope par l'intermédiaire d'une cellule photoélectrique et d'amplificateurs. L'image obtenue est photographiée sur un film en déroulement continu, ce qui matérialise le profil des nuages passés au zénith et produit une apparence de relief, par emboîtement des oscillogrammes successifs.

La première installation employant des impulsions lumineuses pour la mesure de la hauteur des nuages date de 1939. Elle fonctionnait au Laboratoire National de Radioélectricité à Bagneux. Elle dut être détruite en juin 1940. Le travail ne put être repris qu'après la Libération.

La description et les résultats de cette première installation n'ont été publiés qu'en 1946 (1).

Rappelons que l'appareil comporte un arc électrique émetteur d'impulsions lumineuses dirigées vers le zénith, et un récepteur cathodique des échos produits par les nuages. La durée de l'impulsion est d'environ 4 μs.

La mesure peut se faire, impulsion par impulsion, soit par examen visuel, soit par photographie, de l'oscillogramme d'une seule impulsion (*fig.* 1). La distance séparant l'écho de l'origine donne la hauteur de la base du nuage : $h = 1/2\, Vt$ (V, vitesse de la lumière; t, durée totale du trajet du signal lumineux). Les petits tops marqués sur la figure donnent l'échelle des hauteurs. La durée de l'écho dépend du nuage lui-même et de la durée du signal.

Au lieu d'une seule impulsion on peut avantageusement, comme l'a proposé l'un de nous (H. J.), grouper les réponses successives d'impulsions déclenchées toutes les 3 s, pendant une durée de quelques minutes en les photographiant sur un même film se déroulant lentement. Pour les figures 2 et 3 qui sont des exemples de ce que l'on peut obtenir, il a paru plus suggestif d'adopter des coordonnées obliques. La partie inférieure du profil des couches nuageuses passées au zénith est matérialisée par la courbe passant par les débuts des réponses. La courbe passant par les

(1) R. Bureau, *La Météorologie*, n° 3, juillet-septembre 1946 et R. Barthélémy, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 450.

fins des réponses ne représente la partie supérieure de la couche que si le signal a percé le nuage, elle pourrait donner l'altitude des sommets de nuages, sous réserve d'une correction variable d'un cas à l'autre. Signalons également un effet « stéréoscopique » ou de perspective « cavalière » produit par cette méthode d'enregistrement et accentué par un examen longitudinal des photos.

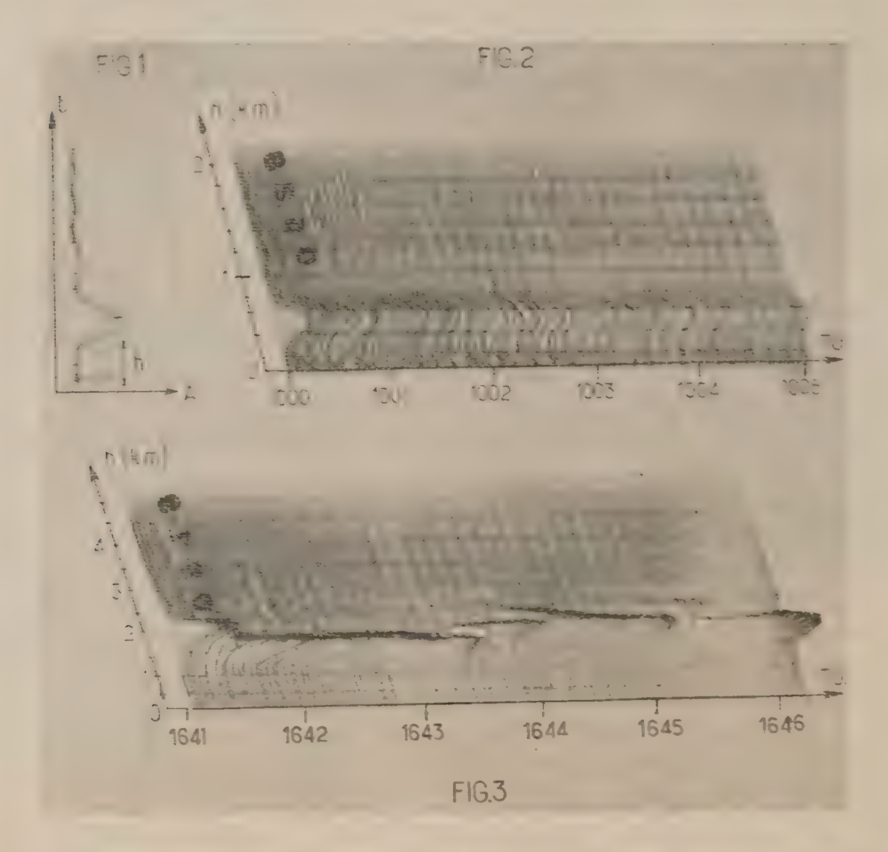


FIG.3

Les petits tops inscrits dans le tracé du balayage de l'oscilloscope forment des lignes parallèles au sens de déroulement, ce qui facilite l'évaluation des hauteurs, les échos correspondent aux déviations perpendiculaires au tracé de balayage, enfin l'heure du sondage est notée en sens inverse de la progression du film, c'est-à-dire horizontalement de gauche à droite. L'exploration verticale est de 1, 2, 5 ou 15 km; l'échelle est choisie selon les besoins.

Voici deux exemples obtenus par cette méthode :

Le premier (*fig.* 2) (échelle 2 km), correspond à une stratification à faible hauteur : stratus bas, d'altitude constante (300 m).

Le second (*fig.* 3) (échelle 5 km), présente des cumulifications causées par des turbulences passagères alternant avec des hauteurs stables d'une durée de 1 à 2 mn : stratocumulus, altocumulus (1200 à 2 000 m).

GÉNÉTIQUE. — *Action des rayons* γ *sur* Crepis Zacintha *L. Babc. : Influence de l'intensité d'irradiation sur le taux de léthalité cellulaire*. Note de M. **André Bilquez**, présentée par M. Raoul Combes.

Crepis Zacintha L. Babc., petite herbe annuelle de la famille des Composées, constitue un matériel particulièrement favorable pour l'étude des effets cytologiques et génétiques produits par les radiations ionisantes chez les végétaux supérieurs : l'espèce est bien caractérisée, isolée des autres espèces du même genre par des barrières de stérilité très rigoureuses; les plantes sont autofertiles ce qui permet d'obtenir facilement, de façon expérimentale, des lignées pures; la garniture chromosomique est formée de trois paires seulement de chromosomes, nettement différenciées l'une de l'autre; la réactivité vis-à-vis des radiations ionisantes s'étale sur une très longue échelle car les seuils de sensibilité et de léthalité vis-à-vis des radiations sont quantitativement très éloignés l'un de l'autre. Cette dernière caractéristique offre un grand avantage : permettre de séparer les effets de certains facteurs qui sont masqués, parce que confondus, lorsqu'on utilise comme matériel d'étude un matériel dont la troisième sensibilité se situe dans des limites trop étroites.

La plupart des auteurs admettent que lorsqu'on irradie un organisme en vue d'induire des mutations, le taux des mutations produites est indépendant de l'intensité d'irradiation utilisée au cours du traitement. Il en résulte qu'on néglige le facteur intensité au cours des travaux de production expérimentale de mutations. Il ne suffit pourtant pas, du point de vue pratique, de considérer seulement le taux de mutations induites. Encore faut-il que l'organisme que l'on irradie puisse être à la fois viable et fertile pour donner une descendance.

Des graines de *Crepis Zacintha* L. Babc., ayant même génotype et même âge ont été soumises à l'action de rayons γ émis par une source de cobalt 60.

Les traitements furent faits en utilisant différentes intensités d'irradiation. Les graines utilisées avaient au moment du traitement une teneur en eau de 8 %. Après irradiation, les graines ont été mises à germer à température contrôlée, à 21°, sur papier filtre humide, soit immédiatement après le traitement, soit après un temps de conservation de 15 mois.

Les racines formées ont été prélevées au stade correspondant à la première division de germination, fixées à l'alcool acétique et étudiées cyto-

logiquement après coloration à l'orcéine. L'étude cytologique a consisté dans l'évaluation, pour chaque lot de graines irradiées, du taux des cellules montrant des brisures chromosomiques ou des échanges asymétriques entre chromosomes, phénomènes considérés comme devant être léthaux pour les cellules qui les manifestent.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Intensité (r/m).	Dose d'irradiation en r.	Nombre de cellules examinées.	Nombre de cellules anormales.	Anomalies (%).
1re Série expérimentale : graines mises à germer immédiatement après le traitement.				
76	45 000	177	109	61
	64 300	179	156	87
	78 500	216	203	93
265	41 400	213	186	87
	54 200	183	171	93
Contrôle	–	210	0	0
2e Série expérimentale : graines mises à germer 15 mois après le traitement.				
47	25 700	227	67	29
	43 500	115	69	60
	40 000	218	147	67
85	28 400	258	87	33
	37 200	158	77	48
	46 600	120	86	71
285	25 500	354	186	52
	41 500	343	302	88
Contrôle	–	163	0	0

Plusieurs constatations peuvent être faites :

1° Le taux de léthalité cellulaire est nettement influencé par l'intensité d'irradiation : la courbe de sensibilité obtenue avec les intensités d'irradiation de 265-285 r/m diffère significativement dans l'une et l'autre série expérimentale de celle obtenue avec les intensités d'irradiation de 76-85 r/m.

2° Il y a, dans la deuxième série expérimentale deux courbes seulement de sensibilité, alors que trois intensités différentes d'irradiation ont été utilisées. Les courbes de sensibilité obtenues avec les deux intensités d'irradiation les plus faibles (47 et 85 r/m) se confondent.

On peut en déduire que l'action de l'intensité se manifeste par palier et non de façon progressive.

3° La comparaison des résultats obtenus dans les deux séries expérimentales avec des traitements sensiblement équivalents montre que la conservation des graines après irradiation n'entraîne aucune modification du taux de léthalité cellulaire après irradiation avec les rayons γ.

PHYTOGÉOGRAPHIE. — *Sur l'existence d'un postclimat forestier au Moyen-Congo*. Note (*) de MM. **Jean Koechlin** et **Jean L. Trochain**, présentée par M. Henri Humbert.

Des lambeaux forestiers subsistent tout près de Brazzaville, soit par 4° 20 de latitude Sud, entre la capitale de l'Afrique Équatoriale Française (A. E. F.) et le poste de Kinkala, situé quelque 80 km à l'Ouest.

Le climat de rythme équatorial (deux pointes maximales dans la courbe de pluviosité) présente une « grande » saison sèche durant les mois de juin, juillet, août et souvent même septembre. Durant ces mois d'hiver austral, le déficit de saturation est paradoxalement moins élevé qu'en saison des pluies (4 à 5 contre 6 à 8). Une inversion comparable, qui atténue la sévérité de la grande saison sèche, a déjà été signalée au Tonkin et dans le Sud de Madagascar.

Cette région relativement peuplée (21,8 habitants/km^2 contre presque 2 pour l'ensemble du Moyen-Congo) est très cultivée pour les besoins du ravitaillement de l'important centre africain de Brazzaville. Il résulte de cette agriculture traditionnelle d'écrémage une intense dégradation de la végétation naturelle et la surface des forêts d'apparence primaire s'amenuise considérablement au bénéfice de celle des friches culturales et des recrûs forestiers quand ce n'est pas de la savane.

Bien que de nombreuses attributions spécifiques ne soient pas encore définitives en l'absence d'ouvrage général de détermination de la flore de l'A. E. F., il est possible d'indiquer les espèces végétales physionomiquement dominantes qui constituent essentiellement ces îlots forestiers hémi-ombrophiles prenant parfois l'aspect de forêt claire [1]. Un travail ultérieur donnera des relevés plus complets.

Dans la strate supérieure (30 à 40 m) : *Pentadesma butyracea* est très largement représenté, sa dominance étant de 60 à 80 %, puis *Allanblackia floribunda*, *Bosquiea angolensis*, etc.

Dans la strate moyenne (8 à 30 m) : *Xylopia hypolampra*, *Pentaclethra Eetveldeana*, *Trichilia Heudelotii*, *Milletia Laurentii*, etc.

Dans la strate inférieure (arbustive et herbacée) : *Olax viridis*, *Dichapetalum* sp., *Dracaena vaginata*, *Leptaspis cochleata*, des plantules et jeunes individus de toutes les autres espèces, etc.

Le sol dit ferrugineux tropical sableux ne diffère du sol des savanes voisines que par ses horizons supérieurs biogéniques qui présentent une

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) J. Trochain, *Nomenclature et classification des milieux végétaux en Afrique noire française*. Colloque C. N. R. S., *Année biologique*, 31, fasc. 5-6, 1955.

ferruginisation moins poussée et, de façon moins sensible, des processus d'humification plus intenses.

Après abatage récent de ces îlots forestiers les recrûs forestiers subséquents ne semblent pas différer, floristiquement, de ceux succédant au bush secondaire résultant lui-même de l'évolution d'un ancien défrichement forestier. On note dans les premiers stades, jusqu'à l'âge de cinq ans approximativement, la dominance des espèces suivantes :

Strate arbustive : *Vernonia brazzavillensis* (parfois en peuplement monophyte sur les champs récemment abandonnés), *Caloncoba Welwitschii*, *Chætocarpus africanus*, etc.

Strate inférieure : *Olax Wildemanii*, *Sabicea dubia*, *Hypselodelphys* sp. p., etc.

Par contre est différente la composition des jeunes recrûs qui proviennent de la reforestation naturelle des savanes lorsqu'elles sont mises en défens contre les feux. Le rôle de pionnier n'est plus joué ici par *Vernonia brazzavillensis* mais par *Gærtnera paniculata*, *Platysepalum Vanderystii*, *Sapium cornutum*, avec tapis parfois très dense de *Sabicea dubia* entre les grosses touffes d'Andropogonées de la savane en cours de transformation.

Ultérieurement ces deux principaux faciès de première installation sont effacés par le développement des essences de la forêt secondaire qui, elle, ne présente plus de différence qu'elle provienne de l'évolution spontanée sur un terrain de culture abandonné, ou qu'elle résulte, bien plus rarement, de la transformation en forêt des savanes mises à l'abri des incendies périodiques.

Cette forêt secondaire basse n'est pas ici une parasoleraie à *Musanga cecropioïdes* : cet arbre n'est pas inconnu mais il n'y est jamais exclusif. Pas plus qu'une autre essence d'ailleurs. Du point de vue général on y notera l'existence, dans le sous-bois, de nombreuses espèces relevées dans la forêt à *Pentadesma*.

Cette dernière, étudiée en premier, va-t-elle donc se reconstituer et reprendre son aspect primitif, ce qui serait un argument supplémentaire à la thèse qui veut que la plupart des forêts « vierges » de l'Afrique tropicale soient, en réalité, de vieilles forêts reconstituées. Il n'est pas possible de l'affirmer car l'évolution naturelle est régulièrement arrêtée par un nouveau défrichement à but cultural.

Il semble cependant qu'il ne doive pas en être ainsi mais les différences sont plus quantitatives que qualitatives. C'est-à-dire que c'est uniquement la proportion des espèces végétales dans les diverses strates qui est modifiée. La vieille forêt secondaire présentera ainsi un plus grand nombre de lianes et une souille de Marantacées bien développée.

Quelles conclusions doit-on tirer de ces observations ?

— C'est que le climat local est forestier : le reboisement spontané des savanes protégées et des terrains de culture le prouve.

— L'existence de la forêt ancienne à *Pentadesma* paraît incompatible avec les conditions climatiques actuelles trop arides. Elle représenterait un postclimat, relicte d'une période antérieure plus humide, hypothèse que vient étayer tout un faisceau d'arguments qui seront développés dans une publication ultérieure.

PHYSIOLOGIE. — *Spécificité biologique et facteurs hormonaux de croissance.* Note de MM. **Henri Hermann** et **Jean-François Cier**, présentée par M. Léon Binet.

La technique des greffes effectuées sur des animaux d'âges différents (jeune, adulte ou sénescent) nous a permis de démontrer qu'il existe toujours dans le milieu intérieur du Rat blanc (souche Wistar) des facteurs capables d'assurer la croissance d'un greffon jeune, dont le potentiel est en conséquence intact [1]. Mais la prise du greffon est inconstante et nous avions pensé qu'il fallait voir dans une consanguinité plus ou moins étroite entre le porteur du greffon et le tissu greffé la cause des variations dans la facilité plus ou moins grande avec laquelle la greffe est intégrée à l'organisme du porteur.

Il nous est possible aujourd'hui de confirmer cette hypothèse.

1° Dans un premier lot, 12 rats blancs femelles, adultes, *de souches*

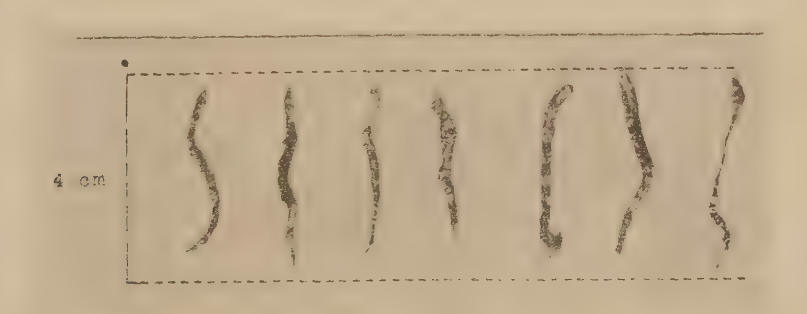


Fig. 1. — Queues de jeune rat « pie » *greffée sous la peau d'un rat adulte* (*souche Wistar*). Prélèvement au bout de 170 jours. Longueur initiale du greffon : 4 cm.

diverses, non sélectionnées, reçoivent sous la peau du dos un fragment de queue écorchée, long de 40 mm, et prélevé sur des ratons « pie » âgés

(1) H. Hermann et J.-F. Cier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 312.

de 3 semaines. Neuf porteurs sont encore en vie 170 jours plus tard lorsque sont prélevés les greffons. Deux d'entre eux ne sont pas retrouvés. Ils ont donc été soit éliminés, soit résorbés en totalité. Sur les sept greffons retrouvés, aucun n'a poussé : certains sont très fragmentaires, les autres présentent une structure particulière, granuleuse, facilement friable (*fig.* 1).

2° Dans un deuxième lot, neuf rats pie, âgés de 25 jours, *provenant d'une même nichée*, reçoivent sous la peau du dos, un greffon de 40 mm de queue écorchée prélevée sur un rat du même lot, frère ou sœur en

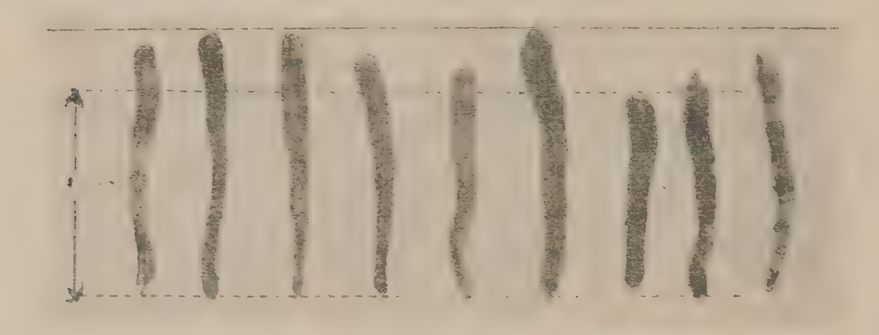


Fig. 2. — Queues de jeunes rats « pie », âgés de 25 jours, *greffées sous la peau d'un rat de même âge et de même portée*. Prélèvement du greffon au bout de 6 mois. Longueur initiale du greffon : 4 cm.

conséquence du porteur de greffe. Les neuf rats sont vivants six mois plus tard. Toutes les greffes sont prises, les greffons ont poussé, non seulement en longueur, mais surtout en épaisseur. Les vertèbres constitutives sont formées d'un os dense (*fig.* 2).

Ces faits expérimentaux démontrent donc l'importance des facteurs de spécificité individuelle dans la prise de greffes, pouvant faire varier entre 0 et 100 le pourcentage des greffes incorporées à l'organisme du porteur. La prise habituelle et la croissance du greffon lorsque l'on pratique la greffe d'un fragment de queue prélevée sur un raton de 20 à 25 jours sur des rats du même âge sont dues à ce que donneur et porte-greffe appartiennent généralement et en particulier ici à une même portée. Malgré la capacité adaptative des tissus embryonnaires ou très jeunes (greffes bréphoplastiques) mise en évidence par R. May, celle-ci est cependant insuffisante à assurer la réussite d'une greffe lorsqu'une consanguinité étroite avec le porteur n'est plus assurée.

PHYSIOLOGIE. — *Action de l'insuline sur les teneurs en cations minéraux des tissus du Lapin.* Note (*) de M. **Richard Valencia**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le maintien des teneurs normales en Na, K, Ca et Mg sous l'influence de l'insuline dans les divers tissus examinés est, dans la plupart des cas, remarquable et d'autant plus, que l'insuline provoquant une nette augmentation de la masse de certains organes, comme le foie et le poumon, amène le transfert de grandes quantités d'eau et de cations minéraux.

Nous avons montré dans une Note précédente [1] que l'insuline exerce une action sur les cations minéraux du plasma et nous recherchons ici si cela se répercute sur les teneurs en cations de plusieurs tissus (foie, muscle, poumon, peau) pour lesquels on ne trouve guère de données dans la littérature. En effet, seul le potassium du foie de rat a été étudié par W. O. Fenn [2].

Dans nos expériences nous avons utilisé des lapins de race Zoo élevés au laboratoire, de même âge et souvent de même portée ce qui permet une comparaison plus précise. Les tissus prélevés (muscles homologues et prélèvements symétriques pour la peau) après que l'animal a été rendu exsangue, ont été homogénéisés, puis calcinés dans des creusets de quartz au four électrique à 600° jusqu'à l'obtention de cendres blanches. Sur leur solution on a effectué des dosages pondéraux pour le sodium, volumétriques pour le potassium et le calcium et colorimétriques pour le magnésium [1].

L'insuline a été administrée après un jeûne de 24 h par voie sous-cutanée à la dose de deux unités par kilogramme en deux fois à 2 et 3 h d'intervalle. Nous reportons dans le tableau la moyenne des teneurs obtenues pour les divers tissus, portant sur quatre lapins témoins et quatre lapins soumis pendant 3 h à l'action de l'insuline.

		Eau (g %).	Na (mg %).	K (mg %).	Ca (mg %).	Mg (mg %).
Foie.	Témoins...	71,3 ± 1,1	70,7 ± 4,0	326,4 ± 28,0	5,23 ± 1,6	17,3 ± 1,2
	Insuline...	71,1 ± 0,7	65,2 ± 3,8	343,2 ± 18,0	5,67 ± 0,95	17,6 ± 0,7
Muscle.	Témoins...	75,4 ± 0,6	41 ± 8,5	435,4 ± 32,6	4,99 ± 0,4	26,3 ± 2,3
	Insuline...	76,7 ± 0,9	40,1 ± 2,7	450,7 ± 16,7	4,82 ± 0,48	26,8 ± 2,1
Poumon.	Témoins...	78,2 ± 2,4	153 ± 12,5	284,8 ± 25,2	15,1 ± 4,7	12,5 ± 1,0
	Insuline...	80,0 ± 2,2	150,9 ± 16,6	273,1 ± 38,1	10,0 ± 1,5	13,3 ± 3,4
Peau.	Témoins...	65,4 ± 1,4	165 ± 30,4	64,4 ± 6,8	12,8 ± 2,7	4,32 ± 0,62
	Insuline...	65,2 ± 5,3	169,1 ± 22,4	93,0 ± 37,0	13,14 ± 2,1	6,4 ± 2,8

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) R. Valencia, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 244.

(2) *J. Biol. Chem.*, 128, 1939, p. 297.

Les résultats peuvent se résumer ainsi :

Les concentrations de l'*eau* ne varient sensiblement que pour le poumon, ce qui peut être rapproché des œdèmes du poumon qui ont été signalés à propos de l'insuline. Dans le muscle on peut noter aussi une faible augmentation. Le sodium présente des teneurs assez constantes. Dans le foie seulement il a tendance à diminuer en concentration.

Le potassium et le magnésium qui, dans le plasma, varient de façon importante (1), ne montrent des variations tissulaires sensibles que dans la peau. En effet dans ce tissu chez deux lapins seulement sur quatre ayant reçu de l'insuline, nous avons trouvé pour ces deux ions de fortes augmentations, pouvant aller du simple au double et telles que le rapport moléculaire K/Mg reste voisin de 4 comme normalement.

Le calcium varie uniquement dans le poumon où l'on peut constater une diminution importante de la teneur atteignant 30 % en moyenne.

Il se dégage de cet ensemble de données que les concentrations des cations minéraux dans les tissus restent, malgré un transport important, assez fixes, ce qui indique une régulation très efficace de l'organisme. Ces transferts déterminés par l'insuline apparaissent nettement si nous considérons les variations de masse des organes comme le foie et les poumons. Dans nos expériences, la masse du foie exprimée en pour-cent du poids du corps montre sous l'effet de l'insuline une augmentation variant entre 23 et 36 %, résultats sensiblement similaires à ceux de R. Agid (3). Une étude analogue sur le poids du poumon par rapport au poids du corps nous montre aussi de façon constante des augmentations de masse qui sont en moyenne de 20 %.

Il y a donc une importante entrée d'eau et de cations dans ces organes puisqu'ils gardent leurs teneurs constantes (sauf pour le calcium du poumon, mais dans ce cas l'augmentation de masse suffit presque à compenser la diminution en teneur). Un résultat similaire avait déjà été signalé par Fenn (2). Cet auteur avait rapproché la diminution du potassium plasmatique sous l'effet de l'insuline de l'augmentation de cet ion dans le foie (maintien de la concentration et augmentation de masse de l'organe) et l'expliquait comme un transfert vers le foie de composés phospho-glucidiques liés au potassium. Or, l'action de l'insuline entraîne un transfert vers le foie et le poumon de plusieurs ions — ainsi que de nombreux autres constituants vers le foie [Agid (3)] — ce qui montre que les phénomènes sont d'une plus grande complexité. Par ailleurs, si nous tenons compte des concentrations élevées du potassium dans le foie et partant des importantes entrées que nécessite leur maintien lors de l'augmentation de masse de cet organe, nous voyons qu'il n'y a pas de commune mesure avec les

(3) *Thèse Sciences*, Paris, 1953, 192 pages.

quelques milliéquivalents de potassium disparaissant du plasma sous l'effet de l'insuline. Les apports minéraux ne peuvent être expliqués par les modifications sanguines et nos résultats ne permettent pas de dire d'où proviennent les cations ainsi transférés; il est probable que les importants mouvements de cations que l'insuline déclenche au moment du choc dans les tissus étudiés, doivent intéresser l'organisme entier.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude du mécanisme d'apparition des images consécutives.* Note (*) de Mme **Catherine Popov**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous abordons maintenant l'étude du mécanisme de l'apparition des images consécutives, naissant dans l'écorce cérébrale après l'action de la stimulation lumineuse. Pour mieux comprendre le processus d'apparition de ces images, étudions ce phénomène d'après ses manifestations visibles sur l'électroencéphalogramme (EEG) pendant et après l'action de ce stimulus.

Comme nous l'avons déjà écrit, la chute des ondes α directement provoquée par la stimulation lumineuse, réapparaît pendant un certain temps après l'arrêt de cette stimulation sous forme de cycles complexes. C'est ce que nous appelons « l'action prolongée ». Au cours de cette action prolongée, nous avions déjà signalé la présence de groupes détachés d'ondes α, intercalés avec des zones d'où ils sont absents. La présence de ces groupes d'ondes α a été aussi signalée par d'autres auteurs.

Examinons en détail les phénomènes qui apparaissent à la suite d'une stimulation lumineuse (*fig. a*). On voit nettement que chaque apparition d'images consécutives provoque à nouveau la chute des ondes α. Cette chute se produit sur le tracé un peu avant l'apparition de l'image signalée par le sujet par la pression d'une poire en caoutchouc. Ce retard n'est qu'apparent et dépend de diverses causes que nous envisagerons en détail ultérieurement.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus au cours de nos expériences sur les Lapins par la méthode corticographique [1], nous constatons qu'à la place des modifications des tracés corticographiques représentant une excitation dans l'aire pariétale du Lapin, nous obtenons chez l'Homme sur le tracé EEG la réaction d'arrêt des ondes α.

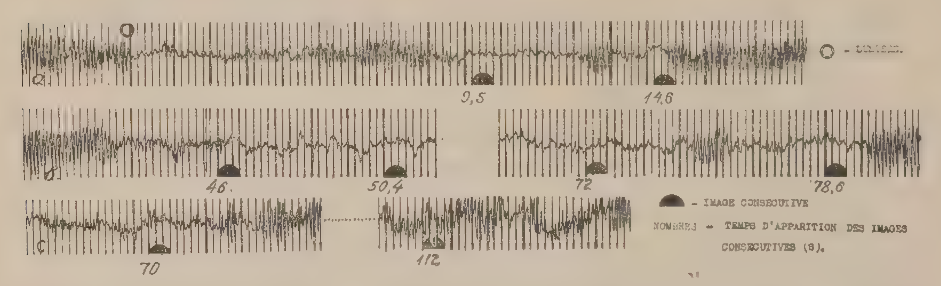
Ainsi la baisse des ondes α se produit probablement au moment de la naissance des images dans le cortex, ce qui confirmerait encore une fois

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 249;

que cette baisse représente une inhibition par induction négative due ici à l'apparition de l'excitation corticale provoquée par l'image.

Dans le cas où les images se succèdent de façon ininterrompue, c'est-à-dire sans intervalle noir, ce que nous avons souvent observé et nommé « chaîne », la réapparition des ondes α sur les tracés ne se fait qu'à la fin de la chaîne. Nous avons observé un phénomène analogue au cours de l'action prolongée chez beaucoup de sujets, particulièrement ceux qui



a, Tracé que l'on obtient habituellement à la suite de chaque stimulation lumineuse chez les sujets normaux; *b*, Tracé correspondant à l'apparition de quelques images, où l'on remarque l'absence des groupes d'ondes α. La valeur d'inhibition corticale étant dans ce cas au-dessus de la limite $n - n_1$ (voir texte); *c*, Tracé d'un sujet se rapprochant du type A. Les images apparues au début de l'action prolongée font baisser les ondes α. On voit sur cette figure une image apparaissant 70 s après la fin de la stimulation. Noter la baisse des ondes α due à cette image. On voit également que l'image apparue 112 s après la fin de la même stimulation ne provoque plus la réaction d'arrêt.

se rapprochent du type B : entre certaines images, les groupes d'ondes α peuvent ne pas apparaître (*fig. b*). On peut très bien expliquer cela comme le résultat d'une inhibition par induction négative restant toujours au-dessus de la limite $n - n_1$ [selon notre schéma des valeurs d'inhibition corticale, voir [2]], ces sujets ayant une capacité d'inhibition corticale bien exprimée.

Les sujets se rapprochant du type A, c'est-à-dire ayant une faible capacité d'inhibition corticale, manifestaient la particularité suivante : les dernières images apparues ne provoquaient pas forcément la baisse des ondes α (*fig. c*). Nous pouvons en donner l'explication suivante : dans ces cas, l'inhibition par induction négative provoquée par l'apparition des dernières images, n'est pas suffisante pour provoquer cette baisse. Signalons que ces dernières images sont moins vives, de couleur bleu sombre.

Cette étude nous semble éclairer le mécanisme d'apparition des images consécutives dans le conditionnement EEG son-lumière chez l'Homme, permettant de donner une explication satisfaisante du cycle complexe succédant à une stimulation lumineuse.

Notons que d'après nos observations récentes, ces cycles ne se révèlent

(2) C. Popov, *Les ondes α étudiées du point de vue de la physiologie cérébrale pavlovienne*. Communication au Congrès EEG, 1953, Liége (sous presse, *Journal EEG*).

pas comme une particularité propre des réponses du cortex aux stimulations lumineuses, mais plutôt comme un phénomène général plus ou moins exprimé selon les cas. Il en résulte que le conditionnement s'effectue, *non seulement au cours de l'action d'une stimulation, mais durant une période de temps qui suit cette même stimulation et dont la durée peut être très supérieure à celle-ci.*

Ainsi, nos observations, aussi bien sur l'Homme que sur l'animal, intéressant les différentes régions corticales, semblent apporter des éléments importants pour une compréhension plus large du conditionnement. Ceci fera l'objet d'une étude ultérieure.

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Étude morphologique et biochimique de la fraction « microsomes » des cellules du foie et du pancréas de Rat.*
Note de MM. **Jean Chauveau**, **Alain Gautier**, M[lle] **Yvonne Moulé** et M. **Charles Rouiller**, transmise par M. René Fabre.

L'emploi simultané des coupes ultrafines au microscope électronique et de l'analyse biochimique a permis de montrer que la totalité de l'ergastoplasme est rassemblé dans les « microsomes » isolés par centrifugation différentielle et de confirmer par la présence d'une forte teneur en acide ribonucléique le caractère basophile de cette formation.

Grâce à la méthode de centrifugation différentielle introduite par Claude, il est désormais possible au physiologiste de travailler non plus à l'échelle du tissu mais de la cellule, après séparation des différentes structures : noyaux, mitochondries, microsomes et phase cytoplasmique disperse. L'identification des deux premières structures ne pose pas de problème morphologique : les noyaux et les mitochondries examinés *in situ* dans la cellule ou après isolement donnent des images très comparables. Seule la fraction microsomiale a soulevé une discussion. En effet, au microscope électronique, les culots de microsomes remis en suspension puis déposés sur un film plastique se présentent sous forme de granulations non structurées de 40 à 300 mμ de diamètre dispersées ou reliées en chapelet ([1]). Or, l'observation des coupes ultrafines de tissu n'a jamais permis de mettre en évidence d'entités cytoplasmiques assimilables aux microsomes. D'autre part, un certain nombre de faits a permis aux morphologistes d'assimiler les plages basophiles à l'ergastoplasme décrit par Garnier ([2]), ([3]) : celui-ci se présente au microscope électronique sous forme d'un complexe de membranes et de nombreuses petites particules très denses de 10 à 15 mμ de

([1]) D. Slautterback, *Exp. Cell. Res.*, 5, 1953, p. 173.
([2]) W. Bernhard, A. Gautier et Ch. Rouiller, *Arch. Anat. micr. et morph. exp.*, 43, 1954, p. 236.
([3]) A. Dalton, H. Kahler, M. Striebich et B. Lloyd, *J. Nat. Cancer Inst.*, 11, 1950, p. 439.

diamètre dites « grains de Palade » (4) accolées sur la face externe des membranes ou, plus rarement, dispersées dans le cytoplasme (*fig.* 1). Ces considérations ont amené les morphologistes à s'interroger sur la signification réelle de la fraction microsomiale. Cependant, pour le physiologiste, les microsomes constituent une fraction bien caractérisée et par son équipement enzymatique spécifique et par sa composition biochimique : richesse en phospholipides et surtout en acide ribonucléique (ARN).

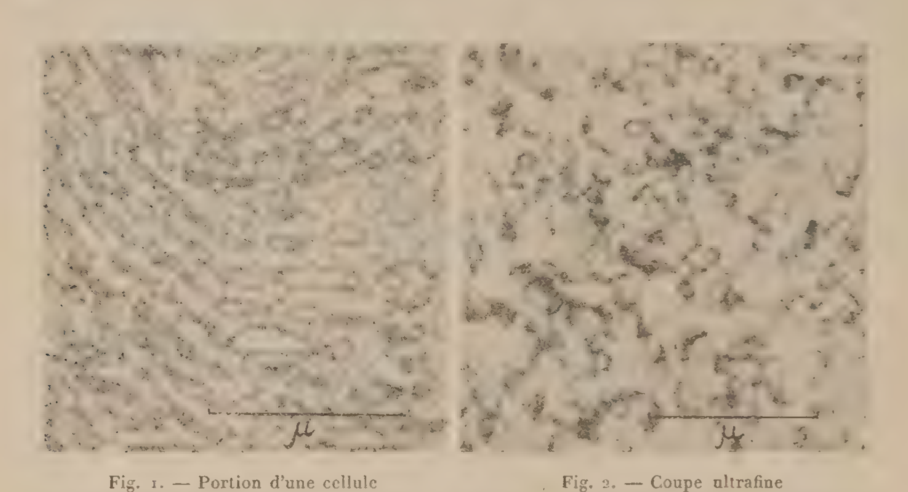


Fig. 1. — Portion d'une cellule pancréatique de rat. G. : 28 000 x.

Fig. 2. — Coupe ultrafine du culot « Microsomes » de pancréas. G. : 25 000 x.

Noter dans les deux cas, les particules osmiophiles décrites par Palade dispersées ou accolées sur les formations membraneuses.

Nous avons pensé que la technique d'examen au microscope électronique utilisée jusqu'ici pour les microsomes était inadéquate et que seule l'observation de la fraction microsomiale et de la cellule *in toto* dans des conditions techniquement identiques permettait de comprendre à quoi correspond la fraction isolée par le biochimiste. Nous avons donc appliqué la méthode de la coupe ultrafine (200 à 300 Å) après fixation à OsO_4 et inclusion dans le méthacrylate de butyle, directement au culot « microsomes » (centrifugés 4 h à 150 000 g dans le saccharose 30 % après élimination des noyaux et des mitochondries) et au tissu de foie et de pancréas de rat, en complétant notre travail par des dosages biochimiques pratiqués sur les différents échantillons.

Si l'on tient compte de la fragmentation impliquée par le broyage et la centrifugation différentielle, on ne peut qu'être frappé de l'analogie de structure entre les images obtenues à partir du culot « microsomes » d'une

(4) G. Palade, *J. Biophys. Biochem.*, 1, 1955, p. 59.

part (*fig.* 2) et celles données par l'ergastoplasme de la cellule *in toto* de l'autre (*fig.* 1). Donc l'ergastoplasme se retrouve dans les « microsomes » sédimentés dans les conditions indiquées, et constitue la plus grande partie de ce culot. Mais est-il localisé uniquement dans cette fraction ? Nos expériences permettent de l'affirmer : en effet, le sédiment S obtenu en centrifugeant le surnageant des « microsomes » 12 h à 150 000 g en milieu saccharose 10 % (5) ne présente plus après inclusion et coupe ultrafine la structure caractéristique de l'ergastoplasme.

Par ailleurs, comme il est impossible dans l'état actuel de nos connaissances d'assimiler basophilie et osmiophilie (6), nous avons soumis aux dosages biochimiques les différentes fractions du cytoplasme, après élimination des mitochondries, afin de déterminer la répartition de l'acide ribonucléique. Les résultats sont les suivants :

— Pourcentage de l'ARN par rapport à l'ARN cytoplasmique total (foie de rat) ; fract. micros., 85 % ; sédiment S, 9 % ; surnageant final, 6 %.

— Concentration de l'ARN par rapport à l'azote protéique (μg P. ARN/mg NP) ; fract. micros., 72,4 % ; sédiment S, 12,5 % ; surnageant final, 4,4 %.

Ainsi les analyses biochimiques permettent de considérer l'ergastoplasme, constituant des « microsomes » comme matériel basophile, caractère que lui avaient attribué les morphologistes.

Conclusion. — Ce travail permet de comprendre et de définir ce que représentent les « microsomes » isolés par centrifugation différentielle et apporte un nouvel argument décisif en faveur de la nature basophile de l'ergastoplasme visible au microscope électronique sur les coupes ultrafines de tissu.

IMMUNOCHIMIE. — *Étude des critères d'identification de la protéine de Bence-Jones. Valeur de la méthode immunochimique.* Note (*) de MM. **Pierre Burtin**, **Lucien Hartmann**, **René Fauvert** et **Pierre Grabar**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Utilisant simultanément la méthode classique de détection thermique, l'électrophorèse sur papier et la méthode immunochimique d'Ouchterlony pour la détection des protéines de Bence-Jones, les auteurs concluent à la plus grande finesse et spécificité de cette dernière méthode.

La protéine de Bence-Jones (P.B.J.) dans sa définition classique précipite par chauffage à 56° pour se redissoudre à une température plus élevée.

---

(5) Conditions d'obtention de particules ayant la dimension des grains de Palade.

(6) G. Bahr, *Exp. Cell. Res.*, 7, 1954, p. 457.

(*) Séance du 4 juillet 1955.

Elle n'est retrouvée que dans 40 à 50 % des myélomes, si l'on se base sur ce critère. Mais celui-ci est parfois en défaut ainsi que l'ont montré les recherches électrophorétiques et immunochimiques.

Nous avons étudié la protéinurie dans 24 cas de myélomes, en combinant le procédé classique de précipitation thermique, l'électrophorèse sur papier, lorsque la concentration en protéines était suffisante, enfin la méthode immunochimique de O. Ouchterlony (¹). Grâce à cette méthode, nous avons pu comparer directement vis-à-vis d'immunsérums de chevaux antisérum humain total, et d'immunsérums d'âne et de lapins anti-γ-globulines, les protéines urinaires des myélomateux avec les protéines normales du sérum humain, en particulier les γ-globulines et la sérum-albumine. Le dosage des protéines totales a été fait par pesée et par évaluation colorimétrique par la réaction du biuret. Les résultats que nous avons obtenus diffèrent selon les méthodes employées.

1° Avec la méthode thermique, la P. B. J. a été trouvée 19 fois dont 8 fois à l'état de traces. Ce pourcentage élevé de résultats positifs par rapport aux statistiques classiques tient sans doute au fait que nous avons tenu compte des traces de P. B. J. à la lueur des résultats de la méthode immunochimique. La présence d'une protéinurie banale a été décelée 16 fois.

2° L'électrophorèse sur papier n'a pu être faite avec succès que 9 fois. La P. B. J. a la mobilité d'une β-globuline ou est intermédiaire aux β et γ-globulines. Dans trois cas, s'y associait une petite quantité de sérum-albumine. De pareilles constatations ont une grande valeur diagnostique.

3° La méthode de Ouchterlony nous a montré que la P. B. J. donne avec les γ globulines normales une réaction d'identité partielle. Il semble bien que cette réaction puisse être considérée comme un des meilleurs critères d'identification de la P. B. J. Mais on ne l'obtient de manière constante ou quasi constante qu'avec un immunsérum de cheval anti-sérum humain total. Les immunsérums de lapin ou d'âne anti-γ-globulines ne décèlent nettement les P. B. J. que dans les 2/3 des cas environ. Dans ces conditions, nous avons trouvé une P. B. J. 23 fois sur 24, dont 9 fois en fortes quantités, 7 fois nettement et 7 fois à l'état de traces. Il s'y associait 14 fois une protéinurie banale, mais toujours en petites quantités.

La comparaison entre les différentes méthodes nous a montré que l'électrophorèse sur papier pèche par son manque de sensibilité. D'autre part, un certain nombre de P. B. J. échappent complètement à la méthode thermique, d'autres ne précipitent qu'incomplètement à 56°, même après acidification et enrichissement en sels. L'on pourrait croire à tort à la

(¹) *Arkiv for Kemi*, 26 B, n° 14, 1948.

coexistence de P. B. J. et de protéines normales. La méthode immunochimique est infiniment plus sensible et plus sûre.

Nous avons encore constaté grâce à la méthode de Ouchterlony que les P. B. J. ne sont pas identiques entre elles, et que par rapport aux γ-globulines normales, elles se sont classées en trois groupes, dans les limites de notre étude. La préparation d'immunsérums de lapin anti-P.B.J. n'a fait qu'accentuer cette notion d'hétérogénéité.

Enfin, nous avons observé que dans certaines maladies, surtout les cancers secondaires des os, mais aussi d'autres affections osseuses ou hépatiques, des traces de P. B. J. pouvaient être décelées dans l'urine. A l'état de traces, la P. B. J. n'a pas de valeur diagnostique formelle. Il n'en est pas de même lorsqu'elle existe en grandes quantités.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National d'Astronomie, sont adjoints à la délégation française à l'Assemblée générale que l'Union Astronomique Internationale doit tenir à Dublin, du 20 août au 5 septembre 1955 :

Comme délégué technique : M. **Jean Terrien**.

Comme délégués techniques adjoints : MM. **David Belorizky** et **Jean-Louis Rigal**.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1955 (*suite et fin*).

Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie. Vol. XCVI. Fasc. 1. *Recherches expérimentales sur la monosemicarbazone de l'adrénochrome comme constituant d'un substitut du plasma sanguin*, par Corneille Heymans et R. Charlier. *Action of drugs on pressure-response and distensibility of carotid sinus arterial Wall*, by Corneille Heymans and A. L. Delaunois. Vol. XCVI. Fasc. 2. *The effect of certain astronomic drugs on the chemoreceptors of the carotid body and the carotid sinus*, by Corneille Heymans, A. L. Delaunois, L. Martini et P. Janssen. Vol. XCVII. Fasc. 3-4. *Hexamethonium and conduction and excitability in the vagal center*, by Corneille Heymans, A. L. Delaunois et L. Martini. Gand, Secrétariat de la rédaction, et Bruxelles, Office international de librairie, 1953-1954; 4 fasc. 24 cm.

Action of drugs on carotid body and sinus, by Corneille Heymans. Reprinted from *Pharmacological Reviews*. Vol. VII, n° 1, 1955; 1 fasc. 25,5 cm.

Société des sciences, de l'agriculture et des arts de Lille. *Exposition de souvenirs organisée à l'occasion du* 80e *Congrès des Sociétés savantes. Lille*, 29 *mai*-4 *juin* 1955, *Palais des Beaux-Arts*. Préface par Joseph Kampé de Fériet. Lille, Imprimerie centrale du Nord, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A. N° 202. *Le compas gyroscopique*, par P. Monfraix. N° 203. *Le microscope protonique*, par Claude Magnan. N° 204. *Perspectives imminentes de l'application industrielle de l'énergie atomique*, par Lew Kowarski. N° 205. *Les aspects bioélectriques et biochimiques de l'activité nerveuse*, par A. M. Monnier; 4 fasc. 18 cm.

Extrait du *Bulletin volcanologique*, Série II, T. XVI, 1955, de l'Association de volcanologie de l'Union géodésique et géophysique internationale. Xe *Assemblée générale de l'Union géodésique et géophysique internationale de Rome* 14-25 *septembre* 1954. *Procès-verbaux de l'Association de volcanologie* rédigés par Francesco Signore. Napoli, Francesco Giannini and Figli, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Collection de travaux de l'Académie internationale d'histoire des sciences. N° 6. *Actes du VIe Congrès international d'histoire des sciences. Amsterdam* 14-21 *août* 1950. Vol. II. Paris, Académie internationale d'histoire des sciences, et Hermann et Cie, 1953; 1 vol. 25 cm.

Encyclopédie mycologique. XIX. *Phytopathologie des pays chauds*, par Léon Roger. T. III. Paris, Paul Lechevalier, 1954; 1 vol. 25,5 cm (présenté par M. R. Heim).

La vie des plantes, par André Guillaumin, Fernand Moreau et Claude Moreau. Paris, Librairie Larousse, 1955; 1 fasc. 29 cm.

Les dislocations et la croissance des cristaux, par WILLY DEKEYSER, et SÉVERIN AMELINCKX. Préface de JEAN WYART. Paris, Masson et Cie, 1955; 1 vol. 24 cm.

Œuvres de Lavoisier. T. VII. *Correspondance* recueillie et annotée par RENÉ FRIC. Fasc. 1. 1763-1769, p. 1 à 252. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Éditions Albin Michel, 1955; 1 vol. 27 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires). Famille 108e *bis* : *Trigoniacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE et J. LÉANDRI. 109e famille : *Polygalacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Paris, Typographie Firmin-Didot, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Union internationale pour la protection de la nature. *Procès-verbaux et Rapports de la IVe Assemblée générale* tenue à Copenhague du 25 août au 3 septembre 1954. *Séances statutaires*. Bruxelles, Secrétariat de l'U. I. P. N., 1955; 1 fasc. polycopié 27 cm.

Precision electrical measurements. Proceedings of a symposium held at the National physical laboratory on november 17-20 1954. London, Her Majesty's Stationery office, 1955; 1 fasc. polycopié 26 cm.

The year Book of the international council of scientific Unions 1955. London, The Secretary-general of ICSU, 1955; 1 fasc. 21 cm.

Institut royal colonial belge. 20. *Algemeine Atlas van Congo*, door A. Letroye. Brussel, 1954; 1 fasc. 36,5 cm.

Id. 662. — *Atlas général du Congo. Notice de la carte nosologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi*, par J. GILLET. Bruxelles, 1954; 1 fasc. 36,5 cm.

Id. 742. — *Atlas général du Congo. Notice de la carte des télécommunications du Congo belge et du Ruandi-Urundi*, par P. GEULETTE. Bruxelles, 1955; 1 fasc. 36,5 cm.

The deflection of the vertical in the western and central mediterranean area, by IRÈNE FISCHER. Extrait du *Bulletin géodésique de l'Association internationale de géodésie*, n° 34, 1954. Gap, Imprimerie Louis-Jean; 1 fasc. 24 cm.

Catalogue des coléoptères de Provence d'après des documents recueillis et groupés, par HENRI CAILLOL. Quatrième partie : Notice biographique, par PAUL VAYSSIÈRE. Cinquième partie : (*Additions et Corrections*). Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1954; 2 vol. 25 cm.

Union internationale des sciences biologiques. N° 20. Série B (Colloques). *La physiologie des cultures de tissus végétaux*. Naples, Secrétariat général de l'U. I. S. B., 1955; 1 vol. 25 cm.

Moteur d'avions, par RAYMOND MARCHAL. Préface de P. DEMANOIS. Deuxième édition. Vol. I et II. Paris, Technique et Vulgarisation, 1953; 2 vol. 28 et 32,5 cm.

Union internationale de chimie pure et appliquée. XIVe *Congrès international de chimie pure et appliquée* 21-27 *juillet* 1955. XVIIIe *Conférence de l'Union internationale de chimie pure et appliquée* 20-28 *juillet* 1955. *Programme général*. Ces deux manifestations aurons lieu à Zurich (Suisse); 1 vol. 21 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Direction de la production industrielle et des mines. Division des mines et de la géologie. Service géologique. *Notes et Mémoires*, n° 120. *Notes du service géologique du Maroc*. T. VIII. Rabat, Éditions du Service géologique du Maroc, 1954; 1 vol. 25 cm (présenté par M. P. Fallot).

Id. nº 98. — *Géologie appliquée aux grands travaux du Maroc* (zone française). Fasc. 2. *Étude de quelques emplacements de barrage*, par P. Leveque. Introduction par A. Robaux. Rabat, Éditions du Service géologique du Maroc, 1954; 1 vol. 25 cm (présenté par M. P. Fallot).

Les instruments astronomiques de Nicolas Copernic et l'édition d'Amsterdam (1617) *de* « De Revolutionibus », par Tadeusz Przypkowski. Extrait des *Archives nationales d'histoire des sciences*, nºs 23-24, 1953; 1 fasc. 24 cm.

O Mikolaju Koperniku, par Tadeusz Przypkowski. Panstwowe Wydawnictwo Naukow, s. d.; 1 vol. 19,5 cm.